THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON

pour obtenir

le grade d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Pierre WODEY

Ingénieur Diplômé
de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Étude du Chlorure de Nitrosyle, Action du Chlorure de Nitrosyle sur quelques Diaryl-Ethylènes du Type du Diphenyl-I-I-Ethylène. Hydrogénation Catalytique de quelques Nitrosochlorures Stilbéniques.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1er Juin 1957
devant la Commission d'Examen

Jury : MM. M. DUFFIEUX — Président
R. JACQUEMAIN, R. PERROT — Examinateurs

THÈSES

présentées
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BESANÇON
pour obtenir
le grade d'INGÉNIEUR-DOCTEUR

par

Pierre WODEY

Ingénieur Diplômé
de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'Étude du Chlorure de Nitrosyle, Action du Chlorure de Nitrosyle sur quelques Diaryl-Ethylènes du Type du Diphenyl-I-I-Ethylène. Hydrogénation Catalytique de quelques Nitrosochlorures Stilbéniques.

DEUXIÈME THÈSE
Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1er Juin 1957
devant la Commission d'Examen

Jury : MM. M. DUFFIEUX — Président
R. JACQUEMAIN, R. PERROT — Examinateurs

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

U N I V E R S I T E d e B E S A N C O N

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M.GLANGEAUD

Professeurs honoraires : MM.JOANNIS,TOURNEUX,TRILLAT, VINCENSINI.

Maître de Conférences honoraire : M.GRANIER.

Doyen :

M.CHATELET, O.A.

Assesseur :

M.MESNAGE,	O.I.	Chronométrie

Professeurs :

MM.BAILLAUD,	L.H. O.I.	Astronomie
JULLIEN,	O.L.H.C.G. MM. O.I.	Zoologie
DUFFIEUX,	O.I. M.A.	Physique
MESNAGE,	O.I.	Chronométrie
JACQUEMAIN,	L.H. C.G. O.I.	Chimie Appliquée
TRONCHET,	O.I.	Botanique
CHATELET,	O.A.	Calcul Diff. et Int.
PERROT,	O.I.	Chimie Générale
THIRY,		Mécanique Rationnelle et Appliquée
CROISOT,		Maître de Conférences de Math.Générales
QUANTIN,	O.A.	Maître de Conférences de Botanique
THEOBALD,	L.H. O.A.	Maître de Conférences de Géologie
DU MARACHE,		Maître de Conférences de Physique
DREYFUSS,	O.A.	Géologie et Minéralogie
UEBERSFELD,		Maître de Conférences de Physique
ROUQUAIROL,		Secrétaire des Facultés

A LA MEMOIRE DE MON PERE,

A MA MERE.

Le présent travail a été effectué à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de M. le Professeur Roger PERROT.

Que mon Maître veuille bien me permettre de lui exprimer en ces lignes mes sentiments de reconnaissance et de gratitude pour les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer et pour l'intérêt bienveillant qu'il a bien voulu porter à mes recherches.

Qu'il me soit également permis d'exprimer mon hommage reconnaissant à M. le Professeur LICHTENBERGER, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie, ainsi qu'à mes anciens Professeurs pour le profit que j'ai tiré de leur magistral enseignement.

Que MM. M. DUFFIEUX, R. JACQUEMAIN et R. PERROT, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Besançon, qui m'ont fait l'honneur d'examiner mes travaux veuillent bien trouver ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier Messieurs les dirigeants de la Compagnie Française des Matières Colorantes dont le soutien matériel m'a aidé à réaliser ce travail.

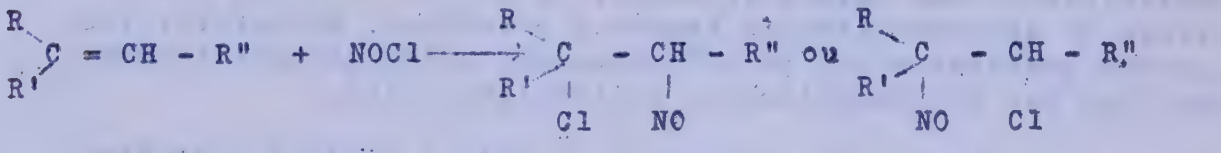
I N T R O D U C T I O N

Depuis 1871, date à laquelle N. Bunge (1) publia ses premières observations relatives à l'action des vapeurs d'eau régale sur l'amylène, l'étude de la réactivité chimique du chlorure de nitrosyle a fait l'objet de nombreux travaux.

En effet, par suite de l'aptitude réactionnelle très élevée de ce chlorure d'acide, ses modes de réaction peuvent être divisés en plusieurs groupes (2) :

la chloruration,
la nitrosation,
la nitrosochloruration ou addition du chlorure de nitrosyle à la double liaison d'un carbure éthylénique avec formation d'un nitrosochlorure,
et enfin la manifestation du pouvoir oxydant envers de nombreux groupements fonctionnels.

Bien que le chlorure de nitrosyle s'unisse à un grand nombre de chlorures métalliques anhydres (3), c'est cependant en chimie organique que la formation de produits d'addition présente un intérêt particulier. Les nitrosochlorures sont des dérivés résultant de l'addition du chlorure de nitrosyle à des hydrocarbures non-saturés possédant des doubles liaisons éthyléniques dans leur molécule.
Cette addition s'effectue suivant le schéma :



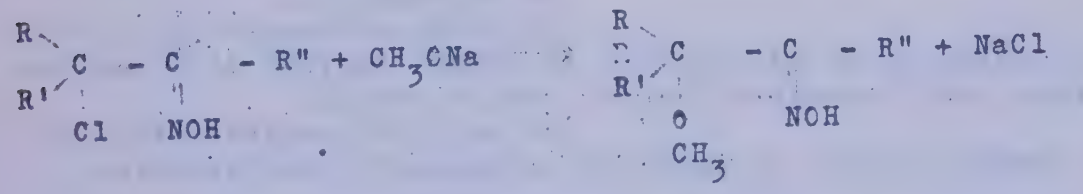
avec formation d'un dérivé α - β - chloronitrosé, mais dans la plupart des cas cette réaction est loin dêtre quantitative : des réactions simultanées de chloruration, de nitrosation et d'oxydation contribuent presque toujours à diminuer le rendement dans une mesure qui est loin d'être négligeable.

Une technique spéciale consistant à opérer en tube scellé à l'abri de l'air a permis à M. Perrot de faire, par le dosage de tous les produits gazeux formés, un bilan exact de l'azote et la discrimination entre les diverses réactions simultanées.

Quoique de réactivité chimique souvent fort différente selon la série d'hydrocarbure éthyléniques dans laquelle on travaille, les nitrosochlorures présentent cependant un certain nombre de propriétés communes :

Sous l'action des amines primaires ou secondaires ils échangent leur atome de chlore contre un reste aminé avec formation d'une nitrolamine de point de fusion caractéristique (9) :

tandis que sous l'action du méthylate de sodium on obtient, après élimination de chlorure de sodium, une aldoxime ou une cétoxime α - méthoxylée :



La réduction des nitrosochlorures en amines a été tentée au début de leur étude au moyen de divers réactifs (I,IO,II,I2) mais sans que les auteurs aient pu isoler les amines correspondantes. Ce n'est qu'en faisant appel à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique que MM. Perrot et Holbein ont pu réaliser l'hydrogénation catalytique d'un certain nombre de nitrosochlorures de la série styrolénique (I3) et trancher, par l'identification des amines obtenues, en faveur de l'une des deux formes de nitrosochlorures isomères possibles. Toutefois, les auteurs précités n'ont pu effectuer par cette méthode l'hydrogénation des nitrosochlorures stilbéniques (I4).

Nos travaux nous ont conduit à étudier tout d'abord les nitrosochlorures du diphényl-I -I-éthylène et de quelques uns de ses homologues. Outre la préparation d'un certain nombre de dérivés de ces nitrosochlorures, nous nous sommes surtout attaché à élucider leur structure et en particulier par synthèse totale de l'un de ces nitrosochlorures sans intervention du chlorure de nitrosyle.

Nous avons tenté d'effectuer la réduction de ces nitrosochlorures en amines tant par hydrogénation catalytique dans diverses conditions de température et de pression que par utilisation d'un réducteur minéral, l'aluminohydrure de lithium.

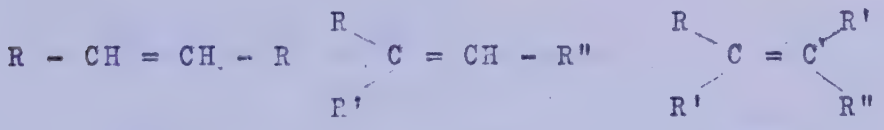
Enfin, nous avons repris le problème de l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures stilbéniques et l'avons résolu par un choix convenable des conditions opératoires.

C H A P I T R E P R E M I E R

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR QUELQUES DIARYLETHYLENES DU TYPE DU DIPHENYL-I-I-ETHYLENE .

En I87I, faisant réagir des vapeurs d'eau régale avec de l'amylène refroidi, Bunge obtient " un liquide lourd contenant du chlore et de l'azote " qu'il suppose être un produit d'addition du chlorure de nitrosyle à l'amylène (I). Tönnies, quelques années plus tard, prépara ce nitrosochlorure à l'état cristallin mais essaya en vain de le réduire en amylamine (I0). Vers la même époque paraissent également les publications de Tilden sur les propriétés du nitrosochlorure du pinène (I5,I6).

En série aliphatique, parmi les carbures qui ont fait l'objet du plus grand nombre de travaux, il convient de citer l'amylène ou triméthyléthylène (I,7,I0,II,I2) et le tétraméthyléthylène (I7). L'action du chlorure de nitrosyle sur un grand nombre d'autres carbures éthyléniques aliphatiques a été étudiée par Tilden et Forster (7), Ipatiev (I3) ou, à une date plus récente, par Tuot (I9). Cette dernière étude a porté sur des carbures de formule type :

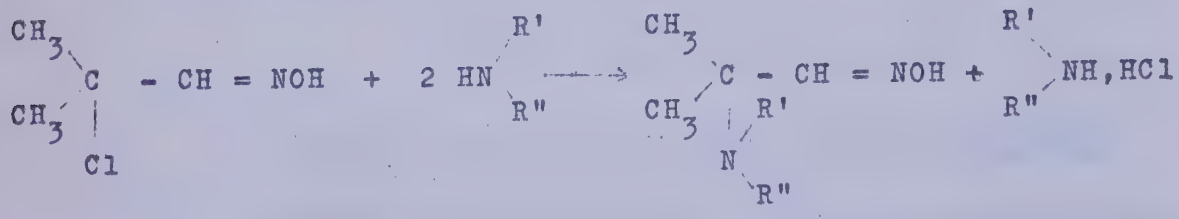


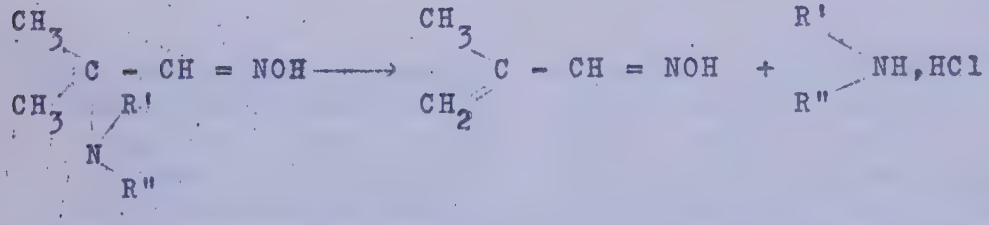
I II III

L'auteur a montré que d'une façon générale les carbures des types II et III fixent NOCl plus facilement que ceux du type I.

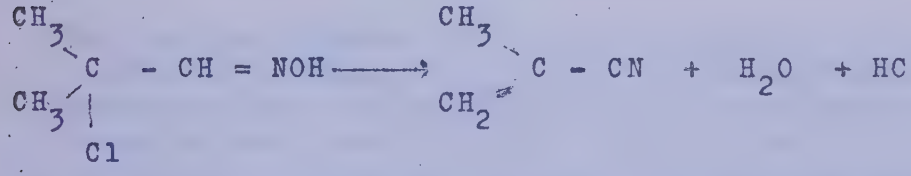
Les nitrosochlorures des deux carbures éthyléniques les plus simples l'éthylène et le propylène, qui n'avaient pu être obtenus par Tilden, ont été isolés récemment. Cette opération est possible en utilisant comme catalyseurs des métaux (tournures de nickel ou nickel de Raney) ou des sels métalliques ($NiCl_2$, $FeCl_3$, Cu_2Cl_2 ...) et en opérant sous pression (20.).

Le nitrosochlorure de l'isobutylène, après avoir échappé à Tilden et Sudborough (6), fut préparé par Ipatiev et Solonina (21) puis par Hückel et Ackermann (22). Ce nitrosochlorure semble même avoir acquis au cours de ces dernières années une importance industrielle non négligeable. En chauffant certaines de ses nitrolamines sous vide, on peut obtenir de la méthacroléine-oxime utilisable pour la préparation de matières plastiques (23).

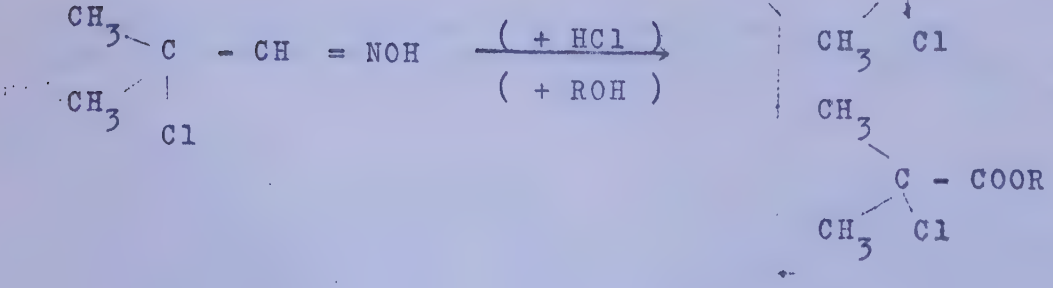




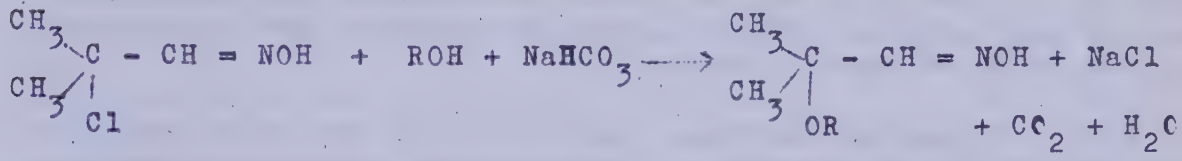
Traité par l'anhydrosulfate de pyridinium, le même nitrosochlorure est transformé en nitrile méthacrylique (24) :



Par réarrangement du nitrosochlorure de l'isobutylène par contact avec HCl et alcoolyse du produit de réaction, Martin obtient du chlorhydrate d'hydrazine avec un rendement de plus de 75% (25) :



Enfin, traité par des alcools aliphatiques primaires en présence de carbonates, bicarbonates ou phosphates alcalins ou alcalinoterreux, il conduit aux alcoxy-isobutyraldoximes suivant le schéma (26) :



Dans le domaine des dérivés tensio-actifs, les nitrosochlorures d'oléfines en $C_{10} - C_{30}$ fournissent des agents mouillants, détergents et dispersants après traitement par un sulfite alcalin (27).

L'étude de la préparation et des propriétés des nitrosochlorures a pris d'emblée une importance assez considérable dans la chimie des terpènes en raison des identifications et des synthèses qu'elle a permis d'effectuer. Dans ce domaine, il convient de citer les travaux de Baeyer (28), de Wallach (29) et de leurs élèves qui ont conduit à la résolution de multiples problèmes d'isomérie, en particulier dans le cas des limonènes et du dipentène.

En série aromatique enfin, ont été préparés les nitrosochlorures de l'anéthol (10,30), de l'indène (31,32), du styrolène (4,6) et de ses homologues (4,33,34), du stilbène et de ses homologues (7,13) et d'autres hydrocarbures dérivés du propylène et des butylènes (4).

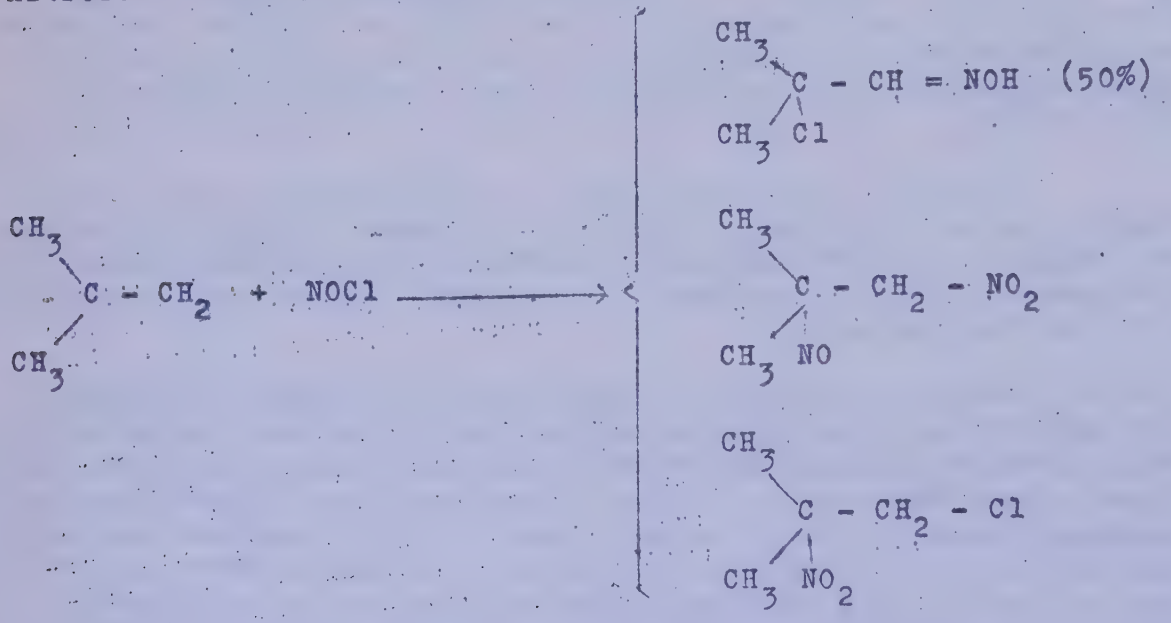
Parmi les nombreux auteurs qui ont étudié la préparation des nitrosochlorures, il semble que Tilden soit le seul à avoir distillé directement du chlorure de nitrosyle dans une solution chloroformique du carbure maintenue à une température suffisamment basse (6,7). La plupart des autres chercheurs ont préféré élaborer le réactif au sein même de l'hydrocarbure par action de l'acide chlorhydrique concentré sur un ester nitreux (nitrite d'isoamyle ou d'éthyle). La méthode de Tilden a néanmoins été reprise par M. Perrot et ses élèves parce qu'elle permet d'utiliser un chlorure de nitrosyle très pur et présente de ce fait l'avantage de ne pas introduire d'autres molécules dans le milieu réactionnel. A la place du chloroforme on peut utiliser d'autres solvants tels que le tétrachlorure de carbone, des dérivés nitrés aliphatiques (35) ou même l'anhydride sulfureux (36).

Certains nitrosochlorures, tels que celui de l'α - vinyl-naphtalène, s'obtiennent avec un rendement voisin du rende-

ment théorique mais, en règle générale, la formation du produit d'addition est loin d'être quantitative en raison des réactions d'oxydo-réduction qui consomment souvent une fraction importante des réactifs mis en oeuvre. En série terpénique Wallach découvrit le pinol dans les produits secondaires de l'action du chlorure de nitrosyle sur le pinène et en série aromatique le même auteur isola du nitro-2-méthyl-I-indène à côté du nitrosochlorure du méthyl-I-indène (37).

La caractéristique essentielle de ces réactions d'oxydo-réduction est la mise en liberté d'une quantité considérable d'azote, accompagnée de la formation de produits chlorés et nitrés (4,5) : c'est ainsi que dans le cas du styrolène, on isole de l'α-β-dichloréthylbenzène et de l'β-nitrostyrolène.

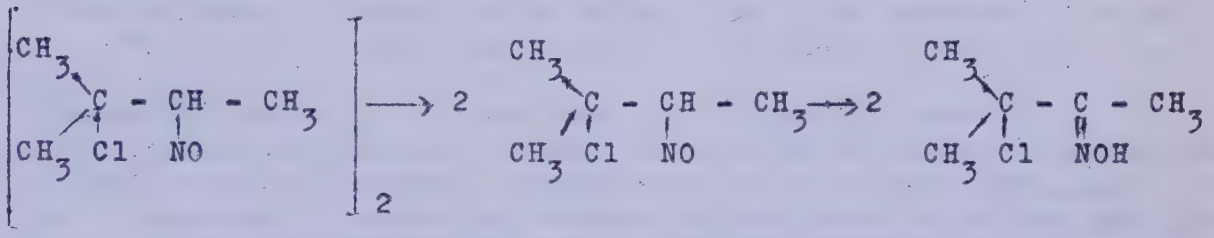
Tout récemment, Yakoubovitch et Lemke (38), étudiant la nature des produits accompagnant le nitrosochlorure de l'isobutylène, ont mis en évidence qu'à côté de 50% de dérivé chloronitrosé il est possible de séparer et d'identifier des dérivés nitroso-nitrés et chloro-nitrés :



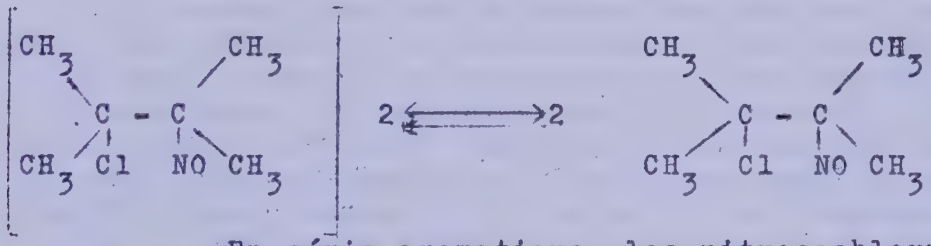
Pour un carbure donné, l'importance des réactions secondaires semble avant tout être fonction de la température, d'où l'avantage d'opérer à la température la plus basse compatible avec une vitesse de réaction suffisante.

Schmidt (II) semble avoir été le premier chercheur à se préoccuper de savoir, si, par addition du chlorure de nitrosyle à un carbure éthylénique, le groupement nitrosyle est

introduit sous l'une ou l'autre de ses deux formes isomères -NO ou=NOH : d'après cet auteur, le nitrosochlorure du triméthyléthylène, produit cristallin incolore, est à considérer comme une forme dimère d'un dérivé nitrosé. Le fait qu'il donne facilement la réaction de Liebermann (39) avec l'acide sulfurique concentré et le phénol doit nous faire admettre la présence du groupement -NO. Sa non-coloration serait une preuve de sa dimérisation vu que dans un composé nitrosé monomère il devrait apparaitre une coloration par suite du caractère de chromophore du groupement -NO. Cependant, en chauffant le nitrosochlorure dimère au-dessus de son point de fusion, on obtient le monomère bleu, mais ce dernier ne tarde pas à s'isomériser en oxime incolore. Schmidt explique cette évolution par le schéma :



Le nitrosochlorure du tétraméthyléthylène, au contraire, est un produit bleu clair incapable de s'isomériser en oxime du fait que l'atome de carbone porteur du groupement -NO est dépourvu de tout atome d'hydrogène permettant un tel réarrangement (I7). La seule possibilité d'isomérisation est donc la suivante:



En série aromatique, les nitrosochlorures du styrolène, du stilbène (6,7), du diphényl-I-I-éthylène et leurs homologues (4,5) sont des cristaux incolores. Par exemple, la masse moléculaire apparente du nitrosochlorure du diphényléthylène, déterminée par cryoscopie dans le benzène (4) est près de I,5 fois plus grande que la masse moléculaire théorique. Comme le produit se décompose à la fusion, il n'est guère possible d'observer sa dépolymérisation par chauffage. Il donne assez facilement la réaction de Bamberger caractéristique du groupement = NOH.

Au cours de l'étude des propriétés du nitrosochlorure du diphényléthylène et de quelques uns de ses homologues, nous verrons également qu'une accumulation de groupements électronégatifs telle que celle de deux noyaux benzèniques portés par le même atome de carbone participant à la double liaison initiale du carbure peut conférer à l'atome de chlore du nitrosochlorure un caractère de labilité tout à fait particulier.

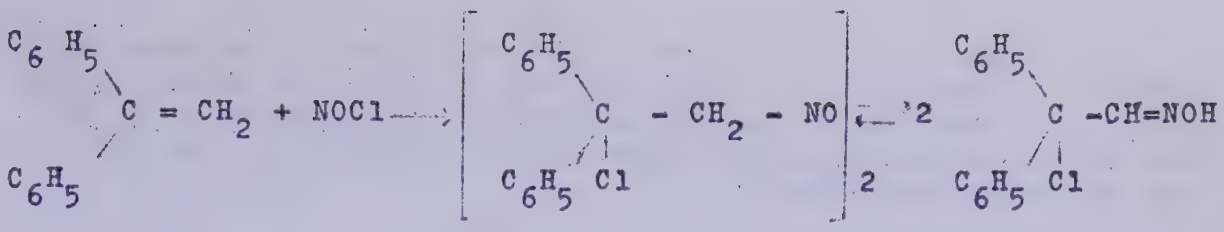
D'une façon générale, et ceci nous l'avons déjà signalé plus haut, les nitrosochlorures réagissent avec les amines pour donner des nitrolamines par perte de l'atome de chlore et introduction du reste aminé dans la molécule. Ces nitrolamines sont des produits cristallins incolores ne donnant pas la réaction de Liebermann mais bien celle de Bamberger, après hydrolyse : elles aussi sont donc à considérer comme des oximes.

L'atome de chlore d'un nitrosochlorure est également détaché par action d'un réactif alcalin tel que la potasse alcoolique, mais cette réaction présente cependant moins d'intérêt que celle du méthylate de sodium qui permet d'échanger l'atome de chlore contre un reste - OCH_3 avec formation d'un oxime α - méthoxylée qu'il est parfois possible de synthétiser par une autre méthode. On pourra ainsi trancher des questions d'isomérie dont nous avons parlé au début de notre exposé.

Enfin, les essais d'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures effectués au laboratoire de M. Perrot ont montré qu'en règle générale le groupement = NOH est réduit en groupement - NH_2, l'atome de chlore étant détaché sous forme de HCl. De plus, ces essais ont confirmé l'hypothèse selon laquelle le chlore se fixe sur l'atome de carbone le moins hydrogéné ou ne possédant plus d'atome d'hydrogène, lors de l'addition du chlorure de nitrosyle aux hydrocarbures éthyléniques.

Dans notre étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur les diaryléthylènes du type du diphényl-I-I-éthylène, ce sont la préparation et les propriétés du nitrosochlorure du diphényléthylène lui-même qui ont fait l'objet de nos recherches les plus approfondies. C'est donc ce nitrosochlorure que nous prendrons comme type pour l'exposé des résultats obtenus dans cette série d'hydrocarbures.

Le nitrosochlorure du diphényléthylène est le produit de l'addition du chlorure de nitrosyle à la double liaison éthylénique du carbure suivant le schéma :

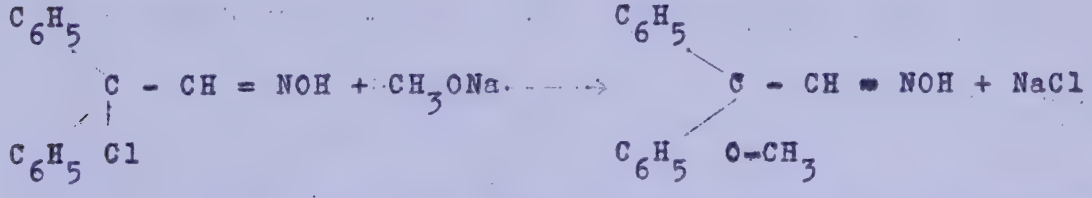


mais cet équilibre est fortement déplacé vers la droite, tu que le produit donne assez facilement la réaction de Bamberger mais non celle de Liebermann : il y a donc isomérisation du groupement nitroso en groupement isonitroso et, de ce fait, le nitrosochlorure peut être considéré comme une aldoxime α-chlorée.

Il se présente sous forme de cristaux incolores fondant à 95-97º en se décomposant. Il a été préparé pour la première fois par M. Perrot (4) qui l'a obtenu avec un rendement de 40% en distillant du chlorure de nitrosyle dans une solution chloroformique du carbure refroidie à -40º. Dans la liqueur mère de la préparation du nitrosochlorure, M. Perrot a identifié du nitro-2-diphényl-I-I-éthylène ainsi que du chloro-2-diphényl-I-I-éthylène, ce qui prouve que la réaction de nitrosochloruration s'accompagne de réactions simultanées de nitration et de chloruration, en même temps qu'il se dégage de l'azote.

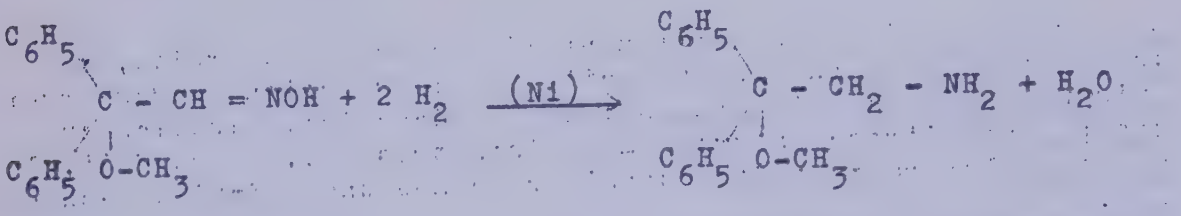
Cherchant surtout à améliorer le rendement en nitrosochlorure par un choix judicieux des quantités de réactifs mises en oeuvre, nous avons montré que le mode opératoire le plus rationnel consiste à utiliser I,2 mol. de chlorure de nitrosyle pour I mol. de carbure, ce qui permet d'obtenir le produit cherché avec un rendement de 50 à 55% par rapport à la quantité de carbure engagée.

Parmi les propriétés chimiques du nitrosochlorure du diphényléthylène, il convient de signaler tout d'abord l'action du méthylate de sodium qui permet de remplacer l'atome de chlore par un groupement $-OCH_3$ et de préparer ainsi la méthoxy-diphényl-acétaldoxime:



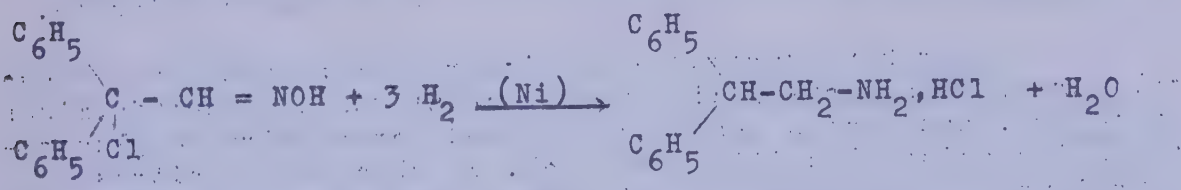
Pour effectuer cette réaction, il suffit de dissoudre le nitrosochlorure dans une solution diluée chaude de méthylate de sodium et de précipiter le produit de réaction par dilution à l'eau et acidification par l'acide sulfurique dilué.

Soumise à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique, tant à pression et à température ordinaires que sous une pression de 50 Kg/cm2 et vers 50º, la méthoxydiphénylacétaldoxime est réduite en amine correspondante :

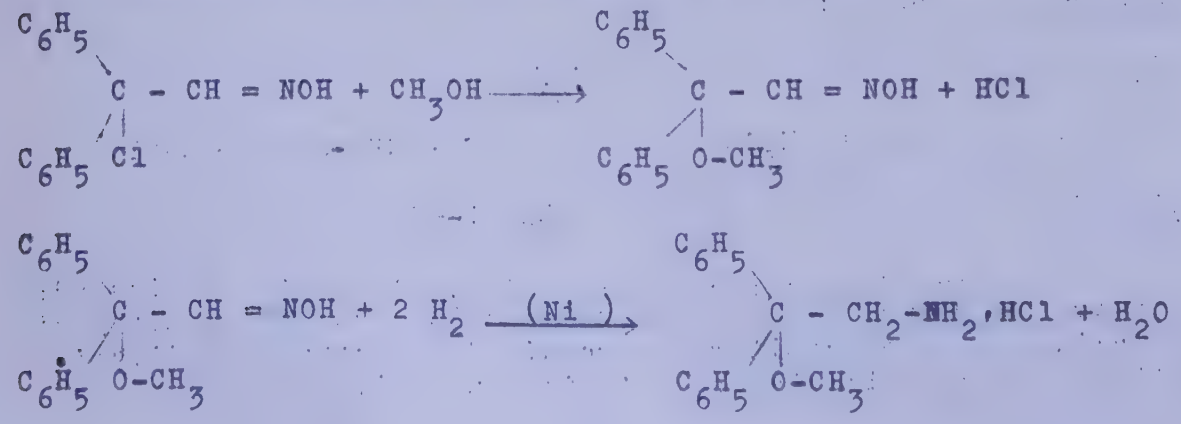


de l'amine on passe facilement au chlorhydrate, au nitrate et au dérivé benzoylé.

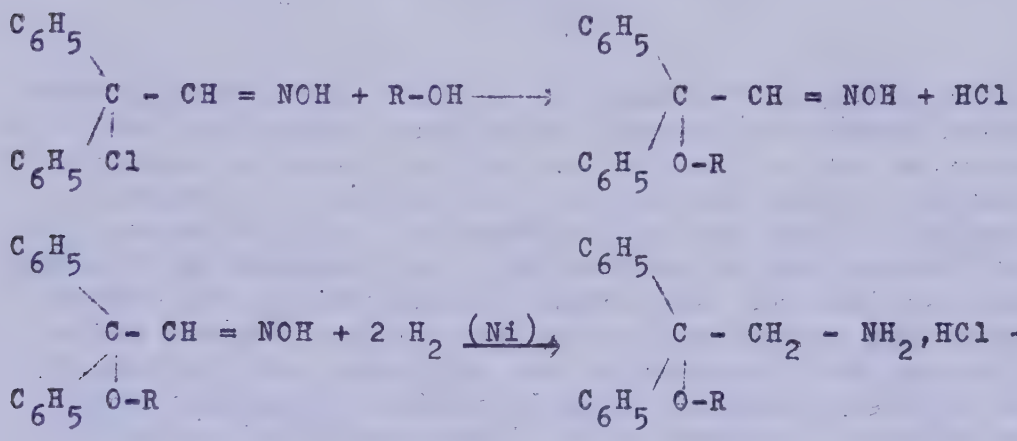
Nous avons alors procédé à des essais d'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure en milieu d'alcool aliphatique primaire ou secondaire, en présence de nickel de Raney et en faisant varier les conditions de température et de pression. Nous pensions qu'il serait possible de prouver par là la structure du nitrosochlorure, espérant que l'hydrogénation se ferait suivant le schéma :



mais, en milieu d'alcool méthylique par exemple, nous avons obtenu $(C_6H_5)2\ C(OCH_3)-CH_2-NH_2,HCl$ c'est-à-dire la même amine que par hydrogénation catalytique de la méthoxydiphénylacétaldoxime. Ce résultat, dû à la très grande labilité de l'atome de chlore du nitrosochlorure, ne peut être interprêté qu'en faisant appel aux réactions successives suivantes, réactions dont nous confirmerons l'existence par la suite :

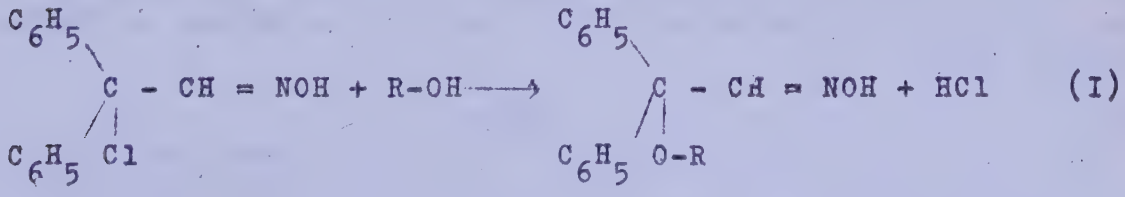


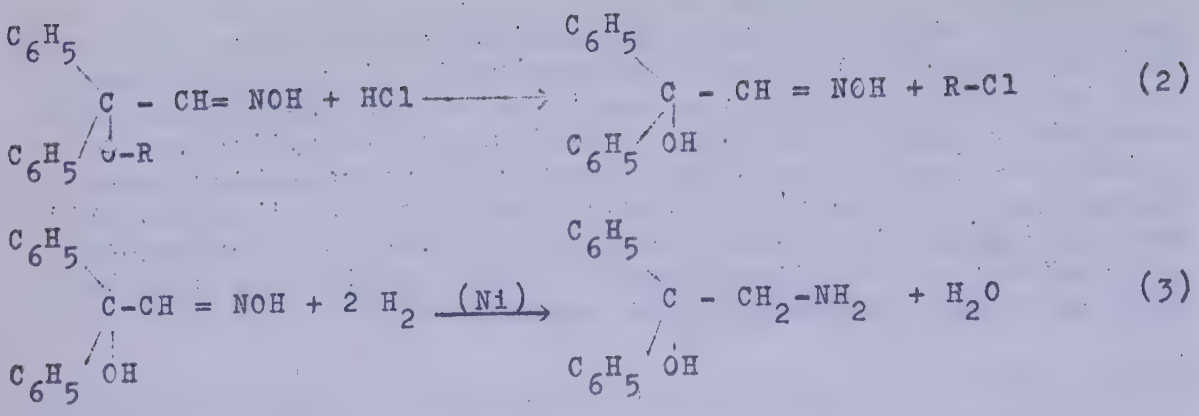
Cependant la réaction ne se limite pas au cas où l'on utilise l'alcool méthylique comme solvant d'hydrogénation : elle suit une voie analogue lorsque l'on hydrogène le nitrosochlorure dans d'autres alcools. Nous avons travaillé successivement au sein des alcools éthylique, n-propylique, isopropylique, n-butylique et isobutylique. La dissolution du nitrosochlorure dans chacun de ces alcools s'accompagne de la mise en liberté de HCl de façon quasi instantanée et quantitative. Le processus que nous avons trouvé en utilisant l'alcool méthylique comme solvant peut donc être généralisé comme suit :



Pourtant le rendement d'hydrogénation du nitrosochlorure de l'ordre de 50 à 80% au sein des alcools méthylique, éthylique et n-propylique, devient très faible pour l'alcool isopropylique et pratiquement nul pour les alcools n-butylique et isobutylique.

Comme anomalie, nous avons observé le fait suivant : il arrive qu'en hydrogénant le nitrosochlorure en milieu alcoolique, et nous avons relevé ceci en particulier pour les alcools méthylique, éthylique et isopropylique avec différentes conditions de température et de pression, on obtienne l'amino-alcool $(C_6H_5)_2C(OH)-CH_2-NH_2$. Nous avons pensé tout d'abord à la possibilité des réactions successives suivantes :





et c'est l'existence de la deuxième de ces réactions que nous avons surtout cherché à prouver. Cependant, quelle que soit la concentration de HCl et quelle que soit sa durée de contact avec l'oxime en milieu alcoolique, le groupement alcoxylé n' est pas touché, ce qui exclut le schéma nº 2. A la longue, il se produit l'hydrolyse du reste = NOH. La formation de l'amino-alcool pourrait être due soit à une désalcoylation au moment du traitement des produits d'hydrogénation par l'acide chlorhydrique en vue de l'extraction des composés salifiables, soit à l'action de l'eau présente dans le milieu. Cependant nous n'avons pu prouver l'existence de l'hydroxy-oxime avant l'hydrogénation.

Ayant trouvé à l'occasion des essais d'hydrogénation catalytique dont nous venons de parler que le nitrosochlorure du diphényléthylène, contrairement aux nitrosochlorures styroléniques et stilbéniques, réagit à froid avec les alcools en libérant HCl et en donnant le dérivé alcoxylé correspondant, nous avons utilisé cette réaction pour la préparation de quelques alcoxydiphénylacétaldoximes.

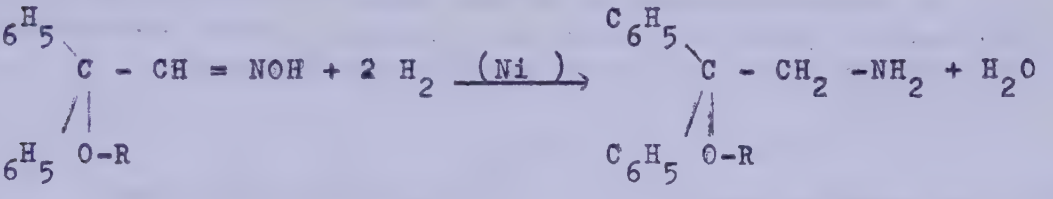
Pour préparer un tel produit, il suffit de dissoudre le nitrosochlorure dans un alcool, de neutraliser la solution obtenue par la soude diluée et d'isoler le produit de réaction par dilution à l'eau ou par distillation de l'alcool sous vide, selon les cas. Le produit brut est purifié par cristallisation dans la ligroïne de PE : 60-80º. La réaction se formule comme suit :

et le produit obtenu est un dérivé de la diphényl-acétaldoxime, en fait, c'est un alcoxy-diphényl-acétaldoxime.

Ces résultats devaient bientôt être confirmés par ceux de Butterbaugh (26) qui, de son côté, a préparé une série de dérivés alcoxylés du nitrosochlorure de l'isobutylène en le faisant réagir directement avec les alcools mais en présence de carbonates ou de bicarbonates alcalins ou alcalinoterreux destinés à fixer l'acide chlorhydrique libéré.

Comme les alcoxydiphénylacétaldoximes présentent en solution des phénomènes d'association par suite de la présence du groupement = NOH, nous avons déterminé leurs masses moléculaires apparentes par cryoscopie dans le benzène : celles-ci sont de I,25 à I,45 fois plus grandes que les masses moléculaires théoriques.

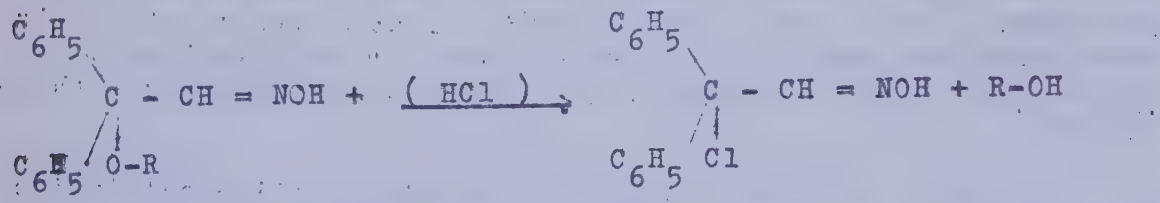
Puis, nous avons procédé à l'hydrogénation catalytique des alcoxydiphénylacétaldoximes en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique.



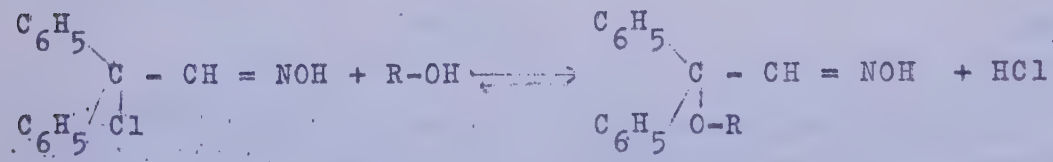
Dans ces conditions, les alcoxydiphénylacétaldoximes fournissent, avec des rendements de 70 à 75%, les alcoxydiphénylléthylamines sous forme de liquides huileux (sauf la méthoxydiphénylléthylamine qui est solide et fond vers 40º) donnant facilement des dérivés cristallins caractéristiques tels que chlorhydrates et dérivés N-benzoylés (identiques à ceux obtenus par benzoylation des produits d'hydrogénation du nitrosochlorure dans les différents alcools).

Comme anomalie, signalons qu'en essayant de précipiter les chlorhydrates de n-butoxy- et d'isobutoxy-diphénylléthylamine par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de la base libre, les chlorhydrates se redissolvent en présence d'un excès de HCl gaz. Repris par de l'éther anhydre, ils se présentent sous forme de cristaux incolores contenant un fort excès de chlore par rapport à la teneur théorique. Par suite de leur tendance à reprécipiter sous forme d'huiles, nous n'avons pu effectuer leur purification par cristallisation dans l'alcool ou dans un acide dilué.

Enfin, une propriété très intéressante des alcoxydiphénylacétaldoximes est la désalcoxylation de ces produits par HCl gaz. Nous avons vu à quel point il est facile de remplacer l'atome de chlore d'un nitrosochlorure par un reste alcoxylé. Nous allons voir que l'opération inverse consistant à repasser d'un alcoxydiphénylacétaldoxime au nitrosochlorure de départ ne présente guère plus de difficultés. Il suffit de dissoudre une alcoxydiphénylacétaldoxime dans l'éther anhydre et de saturer cette solution par HCl gaz à 0º pour observer le départ du groupement alcoxylé avec régénération du nitrosochlorure :

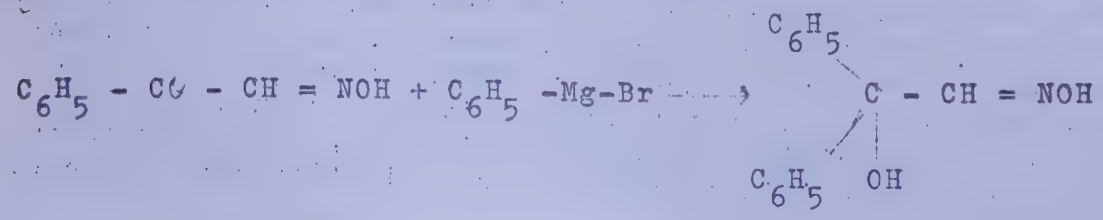


Le nitrosochlorure obtenu est caractérisé par son PF et par sa transformation en nitrolamine de PF caractéristique. Ceci montre donc le caractère essentiellement réversible de la réaction d'un alcool avec un nitrosochlorure :



et nous laisse entrevoir la possibilité d'une synthèse du nitrosochlorure sans intervention du chlorure de nitrosyle.

Nous avons réalisé une nouvelle synthèse de la méthoxydiphénylacétaldoxime par méthylation directe de l'oxime de l'aldéhyde benzilique ou hydroxy-diphénylacétaldoxime, produit résultant de la condensation du bromure de phénylmagnésium avec l'isonitroso-acétophénone :



La méthylation se fait en dissolvant l'oxime-alcool dans environ 25 fois son poids d'alcool méthylique et en faisant passer HCl gaz pendant quelques minutes dans la solution préalablement refroidie à la glace. Après chauffage modéré, il suffit de diluer la solution méthylique à l'eau pour séparer le produit de réaction.

L'épreuve du point de fusion de mélange montre que la méthoxy-diphénylacétaldoxime obtenue par cette voie est identique à celle préparée à partir du nitrosochlorure.

Pour obtenir le nitrosochlorure, on désalcoxyle la méthoxydiphénylacétaldoxime dissoute dans l'éther anhydre au moyen de HCl gaz.

De plus, nous avons synthétisé le nitrosochlorure avec un rendement acceptable par le même procédé de chloruration au moyen de HCl gaz au sein de l'éther anhydre appliqué à l'hydroxydiphénylacétaldoxime.

Ces nouvelles synthèses d'un nitrosochlorure, sans intervention du chlorure de nitrosyle, nous semblent, pour le moment du moins, limitées au diphényléthylène et à ses homologues. Leur intérêt est de nous avoir permis d'apporter une preuve certaine de la structure des produits que nous étudions.

Les essais d'hydrogénation dont nous avons parlé plus haut nous ont permis de préparer une série de composés nouveaux, les alcoxydiphényléthylamines et leurs dérivés, mais jusqu'à présent nous n'avons pu obtenir la diphényléthylamine.

Les essais d'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure en présence de nickel de Raney et en milieu de dioxane, tant à pression ordinaire que sous pression, ne nous ont fourni aucun produit présentant les propriétés caractéristiques du groupement $-NH_2$. Le nitrosochlorure se décompose avec mise en liberté de HCl^2 et se retrouve sous forme de produits résineux que nous n'avons pu identifier. En présence de platine et en milieu d'acide acétique glacial, le nitrosochlorure ne fixe pas d'hydrogène.

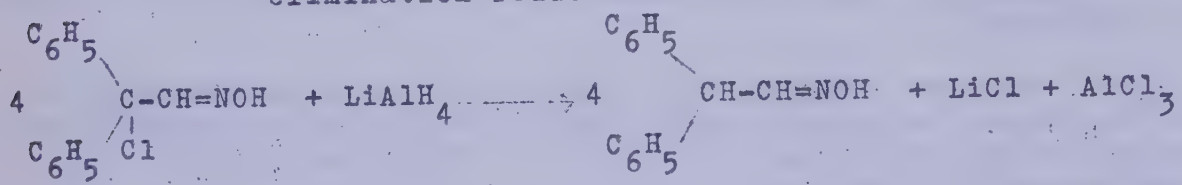
Enfin, nous avons fait appel à un réducteur minéral, l'aluminohydrure de lithium. Ce produit, soluble dans l'éther anhydre, est susceptible de réduire un grand nombre de fonctions organiques (40,4I,42) mais l'élimination réductive d'un atome d'halogène exige des conditions opératoires assez sévères. Il est souvent nécessaire d'utiliser des solvants à point d'ébullition plus élevé que celui de l'éther ordinaire ou de grands excès de réducteur (43,44) mais la grande labilité du chlore dans le nitrosochlorure doit faciliter considérablementson éli-

mination. De même, la réduction d'un groupement oxime exige une température de réaction assez élevée, une durée prolongée et un excès de réactif (4I,45).

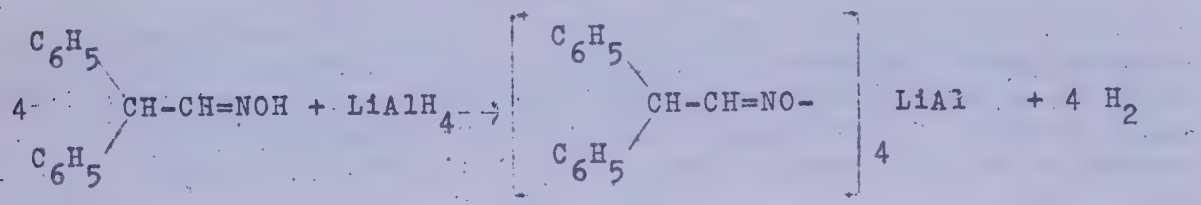
Par suite de l'instabilité thermique des nitrosochlorures, nous nous sommes limité à la température d'ébullition de l'éther, en utilisant toutefois un très grand excès de réactif et en augmentant notablement la durée de réaction.

Nous pensons que la réduction d'un nitrosochlorure par l'aluminohydrure de lithium se fait en passant par les stades suivants :

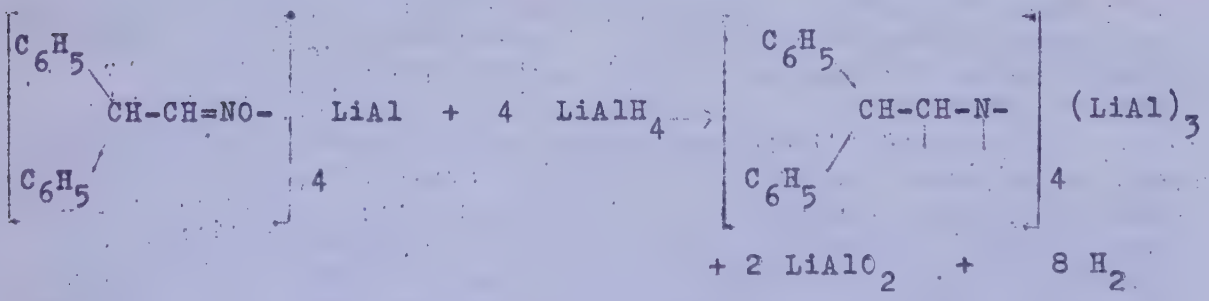
élimination réductive de l'atome d'halogène :



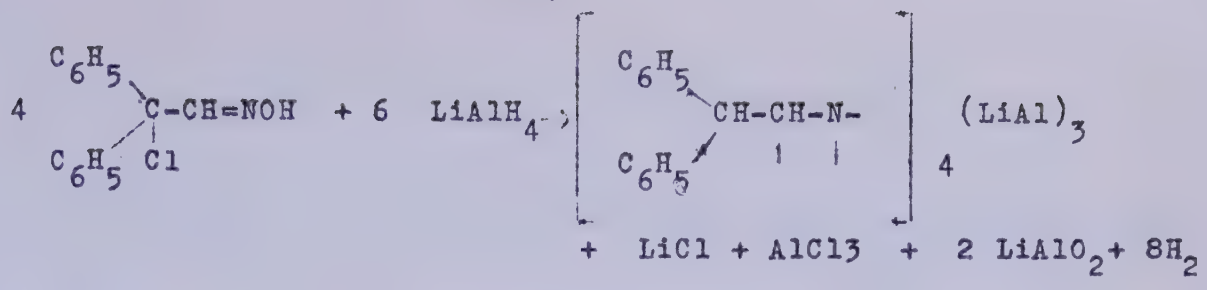
action sur l'hydrogène actif :



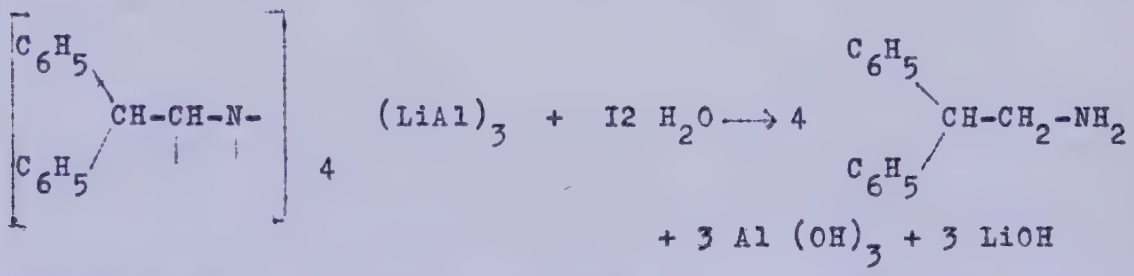
réduction proprement dite :



en additionnant ces équations membre à membre on obtient :



L'amine, libérée par hydrolyse du complexe organométallique



est obtenue avec un bon rendement et sous forme non salifiée.

Les dosages d'ion chlorure effectués après la réduction montrent que l'atome de chlore du nitrosochlorure est éliminé quantitativement par $LiAlH_4$, ce qui est en bon accord avec le caractère de labilité qu'il présente vis-à-vis d'autres réactifs.

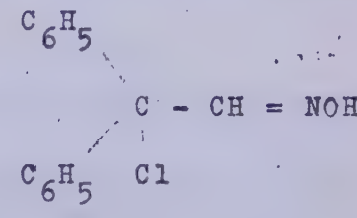
L'amine identifiée sous forme de dérivé benzoylé, est la diphényl-I-I-éthylamine et est identique à celle préparée par hydrogénation du diphényl-acétonitrile.

Ceci constitue donc une nouvelle preuve de la structure du nitrosochlorure de départ.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE DIPHENYL-I-I-ETHYLENE

I - PREPARATION DU NITROSOCHLORURE



a) Le chlorure de nitrosyle que nous avons utilisé dans tous nos essais a été préparé selon la méthode de Girard et Pabst (8) par double décomposition entre le sulfate acide de nitrosyle et le chlorure de sodium. En opérant à I00º il se forme un mélange de NOCl et de N_2O_4 : il suffit de faire passer ce mélange sur du chlorure de potassium humide pour transformer tout le peroxyde d'azote en chlorure de nitrosyle (46). Le chlorure de nitrosyle redistillé est conservé en ampoules scellées à l'abri de la lumière.

Dosage de Cl dans NOCl après hydrolyse par KOH :
NOCl = 65,465 % Cl : 54,I6.

Prise : 0,3055 g $AgNO_3$ consommé :
46,70 cm3 N/I0
Cl trouvé : 0,I658 g, soit 54,50%
calculé 0,I654 g.

b) On prépare le diphényléthylène en déshydratant le carbinol obtenu par condensation du bromure de phénylmagnésium avec l'acétophénone (47). Il bout à I44-I46º sous I4-I5 mm. Rendement : 55-60%.

Dans un grand tube à essai muni d'un tube à $CaCl_2$ on introduit un mélange de 5,35 g (I mol.) de diphényléthylène dissous dans 4 cm3 de chloroforme. On refroidit ce mélange à -50º au moyen d'acétone et de neige carbonique et y distille lentement 2,35 g (I,2 mol.) de chlorure de nitrosyle, en maintenant la température entre - 50º et -40º. Quand tout NOCl a été ajouté, on maintient encore 2 heures entre - 40º et - 30º. On laisse enfin revenir à - I5º. A la masse pâteuse brun-clair obtenue on ajoute I0 cm3 de ligroïne de PE : 40 -60º :

le nitrosochlorure apparait sous forme de précipité cristallin blanc, on l'essore sur entonnoir de Buchner et le lave à la ligroïne.

On obtient ainsi 4 g de nitrosochlorure de PF: 95-97º dec. Rendement : 55%.

c) Dosage du chlore dans le nitrosochlorure :

$C_{I4}H_{I2}O\ N\ Cl = 245,5$ % Cl : I4,44.

0,985I g de nitrosochlorure sont dissous dans I0 cm3 de benzène et cette solution traitée par I g de pipéridine dissoute dans 5 cm3 de benzène. Après chauffage de 30 min. au bain-marie, la solution benzénique est extraite à l'eau. L'extrait aqueux est acidifié par HNO_3 dilué et additionné de 50 cm3 de solution de $AgNO_3$ N/I0. L'excès de cation Ag^+ est titré en retour par I0,30 cm3 de solution de KSCN N/I0 (f = I,035).

% Cl trouvé : I4,20

I,000 g de nitrosochlorure est traité comme ci-dessus par une solution benzénique de cyclohexylamine. Les eaux de lavage acidifiées par HNO_3 et additionnées de 50 cm3 de solution de $AgNO_3$ N/I0 demandent 9,80 cm3 de solution de KSCN N/I0 (f = I,035) pour le titrage en retour de l'excès de cation Ag^+ .

% Cl trouvé : I4,50

d) Réactions de Liebermann et de Bamberger.

Réaction de Liebermann : quel que soit l'ordre dans lequel nous ayons ajouté l'un à l'autre le nitrosochlorure, le phénol et l'acide sulfurique concentré et quelle que soit la température à laquelle nous ayons essayé de faire la réaction, celle-ci n'a jamais fourni un résultat bien net.

Réaction de Bamberger : en chauffant pendant I2 heures à I00º et en tube scellé 50 mg du nitrosochlorure en présence de I cm3 d'acide chlorhydrique concentré et de I cm3 d'alcool absolu, on obtient, après benzoylation et traitement au chlorure ferrique une coloration rouge-violacé dûe à la formation du complexe ferrique de l'acide benzhydroxamique provenant du groupement = NOH présent dans la substance étudiée. Au contraire, la réaction est négative en chauffant le nitrosochlorure dans les mêmes conditions avec de l'acide chlorhydrique seul.

II - ACTION DU METHYLATE DE SODIUM : C_6H_5 C_6H_5 C - CH = NOH, O-CH_3

a) Cette réaction a été effectuée en 3 essais simultanés portant chacun sur :

2 g de nitrosochlorure

$\frac{23 \times 2}{245,5} \times 1,5 = 0,27$ g Na dissous dans 40 cm3 de méthanol.

Le nitrosochlorure se dissout facilement dans la solution de méthylate de sodium en donnant une coloration jaune-orangé, en même temps qu'il apparaît un dépôt pulvérulent de NaCl. Les essais sont chauffés pendant 30 min. au bain-marie à feu doux puis versés chacun dans 500 cm3 d'eau : il se forme un lait blanc qui se résoud en précipité plus ou moins cristallin après 12 heures de repos.

Après filtration des précipités, les solutions sont acidifiées par H_2SO_4 dilué : il se forme à nouveau un lait blanc qui se résoud en cristaux après quelques heures de repos.

Précipité avant acidification : dans l'un des essais, il a précipité 0,2 g de produit cristallin de PF : 112-114º, tandis que les deux autres essais ont fourni 1 g de précipité amorphe qui, cristallisé dans la ligroïne, fond à 114-115º.

Précipité après acidification : il a précipité en tout 2,4 g d'aiguilles de PF : 112-114º qui fournissent, après cristallisation dans la ligroïne, 1,7 g de produit de PF : 115-116º.

Enfin, les produits précipités avant et après acidification sont identiques (PF de mélange : 113-115º).

Dans une autre série d'essais nous avons fait la réaction en partant de :

3,1 g de nitrosochlorure

$\frac{23 \times 3,1}{245,5} \times 1,5 = 0,44$ g Na dissous dans 50 cm3 de méthanol

et obtenu, pour les deux essais, 5,1 g de produit brut de PF : 105-112º ce qui correspond à un rendement de 85%. Après cris-

tallisation dans la ligroïne, le produit fondait également à II5-II6º.

Dosage de N dans la méthoxydiphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl avec réduction préalable par HI :

$C_{I5}H_{I5}O_2N$ = 24I,I % N : 5,8I.

Prise : 0,2464 g H_2SO_4 consommé : I0,5I cm3 N/I0
N trouvé : I4,7I mg, soit 5,97%.
calculé : I4,3I mg.

Dosage de - OCH_3 par la méthode de Zeisel :

% - OCH_3 : I2,85.

Prise : 0,0455 g $Na_2S_2O_3$ consommé : II,66 cm3 N/I0
- OCH_3 trouvé : 5,97 mg, soit I3,I5%
calculé : 5,85 mg.

Cryoscopie dans le benzène :
Prise : 0,I234 g dans 8,823 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,2I5º C
M trouvé : 325 M trouvé/M calculé : I,35

Cryoscopie dans le dioxane :
Prise : 0,I047 g dans I3,055 g de dioxane
Abaissement cryoscopique : 0,I60º C
M trouvé : 256 M trouvé/M calculé : I,06

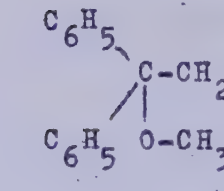
b) Hydrogénation catalytique de la méthoxydiphénylacétaldoxime-Hydrogénation à température et à pression ordinaires-L'opération a porté sur :

I,7 g d'oxime de PF : II5-II6º dissous dans 40 cm3 de méthanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni. Le volume d'hydrogène fixé a été de 265 cm3 (volume théorique : 3I7 cm3), ce qui correspond à un rendement d'hydrogénation de 83%, en l'espace d'environ 6 heures.

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique, alcaline au tournesol, est acidifiée par HCl et évaporée à sec: il reste I,3 g d'aiguilles incolores de PF : 205-206º dec. Après cristallisation dans HCl I:I0, le chlorhydrate de méthoxydiphényléthylamine fond à 2I2-2I3º dec.

Dosage de Cl dans le chlorhydrate de méthoxydiphényléthylamine par la méthode de Volhard :



$C_{15}H_{18}ONCl = 263,6$

% Cl : I3,4I.

Prise : 0,2462 g $AgNO_3$ consommé : 9,20 cm3 N/I0

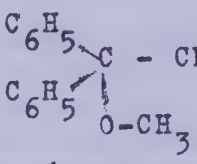
Cl trouvé : 32,62 mg, soit I3,25%
calculé : 33,0I mg.

Hydrogénation catalytique de l'aldoxime sous pression- Pour faire cet essai, nous avons opéré sur :

I,8 g d'oxime de PF : II5-II6º dissous dans 50 cm3 de méthanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni
P : 44 Kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 heures

En traitant le produit d'hydrogénation comme dans le cas précédent, nous avons obtenu I,6 g de chlorhydrate d'amine.

Nitrate de méthoxydiphényléthylamine 

Nous avons à nouveau effectué une hydrogénation catalytique portant sur :

I,8 g d'oxime de PF : II5-II6º dissous dans 50 cm3 de méthanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni
p : 44 Kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 heures.

Après filtration du catalyseur, la solution méthylique acidifiée par HNO_3 dilué et évaporée à sec fournit 2,2 g de nitrate de l'amine brut.

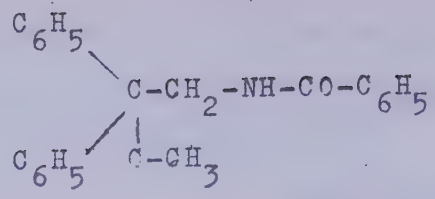
Cristallisé dans HNO_3 dilué, le nitrate fond à 203-204 º dec.

Dosage de N dans le nitrate de méthoxydiphényléthylamine par la méthode de Dumas :

$C_{15}H_{18}O_4N_2 = 290,2$ % N : 9,66

Prise : 0,I48I g donnent I3,05 cm3 N_2 à 20ºC et sous 743,5 mm Hg.
N trouvé : I4,67 mg, soit 9,9I%
calculé : I4,30 mg

N-benzoyl-méthoxy-diphényléthylamine



Ce produit a été obtenu par benzoylation du chlorhydrate d'amine selon la méthode de Schotten-Baumann. A partir de I g de chlorhydrate, nous avons préparé I,5 g de dérivé benzoylé brut, fondant à I4I-I43º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans la N-benzoyl-méthoxy-diphényl-éthylamine par la méthode de Kjeldahl :

$C_{22}H_{21}O_2N$ = 33I,2 % N : 4,23

Prise: 0,2836 g H_2SO_4 consommé : II,I5 cm3 N/I0

N trouvé : I2,53 mg, soit 4,42%

calculé : I2 mg.

III- HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE EN MILIEU D'ALCOOL ALIPHATIQUE PRIMAIRE OU SECONDAIRE.

a) Hydrogénation en milieu de méthanol- L'opération a été effectuée sur :

2,2 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 de méthanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni. p : 50 Kg/cm2 t : 50º Durée : 2 heures.

Après hydrogénation, le catalyseur est filtré et la solution méthylique, à peu près neutre au tournesol, est ajustée à I00 cm3 : 25 cm3 sont prélevés pour doser l'anion Cl^- passé en solution.

Le reste de la solution est évaporé à sec et benzoylé selon la méthode de Schotten-Baumann : le dérivé benzoylé fond à I4I-I43º et ne présente pas de dépression de point de fusion en mélange avec $(C_6H_5)_2C(OCH_3)-CH_2-NH-CO-C_6H_5$ obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation de la méthoxydiphénylacétaldoxime.

Dosage de l'anion Cl^- passé en solution par la méthode de Volhard : une prise de 25 cm3 (I/4 de la splution totale) est acidifiée par HNO_3 dilué et additionnée de 50 cm3 d'une solution de $AgNO_3$ N/I0. Le cation Ag^+ en excès est titré en retour par 3I,30 cm3 d'une solution de KSCN N/I0 (f = I,035), ce qui correspond à 0,0635 g Cl (au lieu de 0,0795 g théoriques)

et à un rendement d'hydrogénation de l'ordre de 80%.

Hydrogénation en milieu de méthanol à pression ordinaire- Cas particulier.

Nous avons également opéré à pression ordinaire afin de pouvoir lire le volume d'hydrogène absorbé. L'hydrogénation a porté sur :

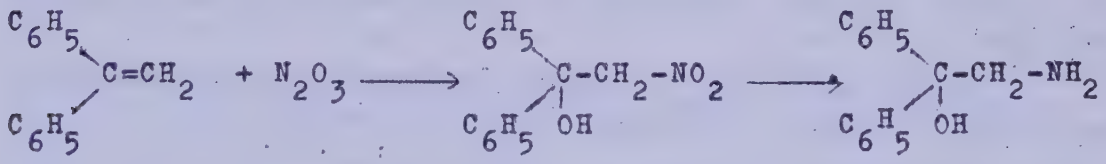
4,3 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 de méthanol

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni. En l'espace de 15 heures, il s'est fixé 815 cm3 H_2 (volume théorique : 1,175 cm3) ce qui correspond à 69% de la quantité théorique. Après filtration de Ni, la solution, neutre au tournesol, a été évaporée à sec en présence d'un peu de HCl : nous avons obtenu 3 g de chlorhydrate d'amine brut souillé par $NiCl_2$ après extraction du résidu à l'eau pour éliminer les produits non salifiés.

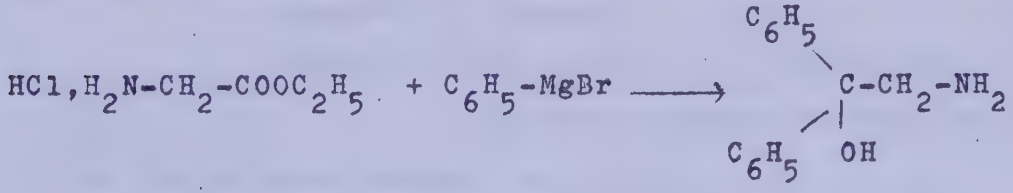
Le dérivé benzoylé préparé à partir de ce chlorhydrate fond à 181-183° et ne présente pas de dépression de point de fusion en mélange avec la N-benzoyl-hydroxy-diphényléthylamine.

Nous avons également préparé ce dernier produit par benzoylation de l'hydroxydiphényléthylamine obtenue

par hydrogénation de l'hydroxy-1-nitro-2-diphényl-1-1-éthane préparé selon la méthode de Lipp(48) par action de N_2O_3 humide sur le diphényléthylène :



par condensation du bromure de phénylmagnésium avec le chlorhydrate du glycocollate d'éthyle suivant les indications de Thomas et Bettzieche (49) :



b) Hydrogénation en milieu d'éthanol.

Ont été engagés :

I,8 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 d'alcool absolu,

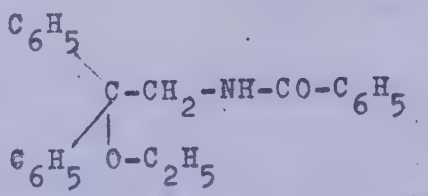
en présence de Ni de 5g d'alliage de Raney à 50% Ni.

p : 40 kg/cm2 t : 50º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur, la solution éthylique, neutre au tournesol, est ajustée à I00 cm3 et 25 cm3 sont prélevés pour le dosage de l'anion Cl^- passé en solution.

Dosage de Cl^- : le prélèvement de 25 cm3, acidifié par HNO_3 dilué, consomme 5,34 cm3 de solution de $AgNO_3$ N/I0 pour le titrage de Cl^-, ce qui correspond à 0,0I9I5 g Cl (au lieu de 0,026I g théoriques) et à un rendement d'hydrogénation de l'ordre de 75%.

N-benzoyl-éthoxy-diphényléthylamine



La solution précédente est évaporée à sec et le chlorhydrate brut benzoylé selon la méthode de Schotten-Baumann : le dérivé benzoylé se présente sous forme de cristaux incolores de PF : I4I-I43º (en mélange avec la N-benzoyl-méthoxy-diphénylléthylamine fondant également à I4I-I43º, le PF est abaissé à I22-I35º).

Dosage de N dans la N-benzoyl-éthoxy-diphénylléthylamine par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{22}H_{23}O_2N$ = 345,2 % N : 4,05.

Prise : 0,I60I g H_2SO_4 consommé : 9,04 cm3 N/20

N trouvé : 6,32 mg, soit 3,95%.

calculé : 6,48 mg.

c) Hydrogénation en milieu de n-propanol.

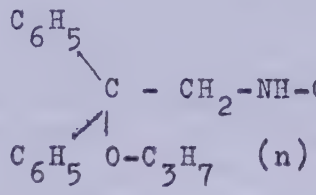
Dans cet essai nous sommes partis de :

I,2 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 de n-propanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni
p: 45 Kg/cm2 t : 50º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur et évaporation à sec de la solution acidifiée par HCl, le résidu est repris à l'eau chaude pour éliminer les produits gommeux non salifiables et présents en assez grande quantité.

Le chlorhydrate passé en solution fournit, après benzoylation, la N-benzoyl-n-propoxy-diphényléthylamine fondant à I28-I29º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans  : voir p.34

d) Hydrogénation en milieu d'isopropanol.

Nous avons travaillé sur :

2 g de nitrosochlorure dissous dans 75 cm3 d'isopropanol
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.
p : 35 Kg/cm2 t : 50º durée : 3 h.30.

En traitant le produit d'hydrogénation de la même manière que dans les cas précédents, nous avons constaté qu'il s'est surtout formé des produits gommeux non salifiables et, dans ce cas, nous n'avons pu obtenir un dérivé benzoylé en quantité suffisante pour pouvoir être cristallisé dans l'alcool.

e) Hydrogénation en milieu de n-butanol et d'isobutanol.

En opérant sous pression, comme dans les cas précédents et même en augmentant la durée de réaction pour accroître le rendement, nous n'avons pu ni dans l'un ni dans l'autre cas caractériser une amine, étant donné que tout le produit d'hydrogénation s'est trouvé constitué par une masse gommeuse non salifiable.

IV--PREPARATION DES ALCOXYDIPHENYLACETALDOXIMES .

Nous venons de voir, à l'occasion des essais d'hydrogénation du nitrosochlorure dans différents alcools, que la réaction primaire est toujours une réaction d'alcoxylation du nitrosochlorure. Nous avons donc cherché à isoler ces diphénylacétaldoximes substituées pour en étudier les propriétés : le Tableau I résume les résultats que nous avons obtenus.

a) Action du nitrosochlorure sur le méthaml : préparation de la méthoxydiphénylacétaldoxime.

L'essai a été effectué en dissolvant 2 g de nitrosochlorure dans 50 cm3 de méthanol et en neutralisant HCl libéré par une solution de soude très diluée. Il se forme un lait blanc qui se résoud en aiguilles cristallines après I2 heures de repos. Le produit brut filtré, séché et cristallisé dans la ligroïne de PE : 60-80º, fournit I,5 g de méthoxydiphénylacétaldoxime de PF : II5-II7º et ne donnant pas de dépression de point de fusion en mélange avec le produit obtenu par action du méthylate de sodium sur le nitrosochlorure. Rendement : 75%.

Dans l'un de nos essais d'hydrogénation du nitrosochlorure en milieu de méthanol, nous avons obtenu l'amine $(C_6H_5)_2$ $C(OH)-CH_2-NH_2$ que nous avons identifiée sous forme de dérivé benzoylé. Pour vérifier si la désalcoylation s'est produite avant ou après l'hydrogénation, nous avons traité le nitrosochlorure par le méthanol dans des conditions légèrement différentes de celles indiquées ci-dessus et étudié les produits de réaction dans les divers cas :

Pour l'étude de l'influence de la présence de H_2O sur la formation de la méthoxydiphénylacétaldoxime, nous avons dissous I,000 g de nitrosochlorure dans un mélange de 65 cm3 de méthanol et de 35 cm3 d'eau. La dissolution est assez difficile en milieu hydro-alcoolique et il faut tiédir à 35-40º pour qu'elle soit complète. HCl libéré a été titré par 20,95 cm3 d'une solution de NaOH N/5 (f : 0,998) ce qui correspond à une masse de 0,I452 g de chlore (calculé : 0,I4460 g) et montreque la méthoxylation est quantitative. La solution neutralisée a alors été dilué par 400 cm3 d'eau, il s'est formé un lait blanc qui : après une nuit de repos, a laissé déposer 0,65 g. de cristaux incolores de PF : II3,5-II5º. Après cristallisation dans la ligroïne il restait 0,5 g de produit pur fondant à II5-II7º et d'aspect parfaitement homogène au microscope.

Dans un autre essai, nous avons fait dissoudre une prise de nitrosochlorure dans un volume relativement faible d'alcool méthylique, ceci afin d'étudier l'influence de la con-

centration en HCl sur la nature du produit formé: 5 g de nitrosochlorure se dissolvent facilement à froid dans 20 cm3 de méthanol et, au bout de quelques minutes déjà, il précipite des cristaux incolores. Nous avons filtré ce précipitéaprès I2 heures de repos et obtenu I,4 g de méthoxydiphénylacétaldoxime de PF : II3-II5º. Par dilution progressive de la liqueur-mère à l'eau, nous avons alors isolé successivement 2,5 g de produit légèrement jaunâtre et assez mal cristallisé de PF : I02-I06º et 0,5 g d'un produit de même aspect mais fondant à 96-I00º. A la fin il a précipité un peu de produit visqueux brunâtre et non filtrable.

Dosage de N dans le produit de PF : I02-I06º par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$(C_6H_5)_2\ C(OCH_3)\text{-}CH{=}NOH$ PM : 24I,I % N : 5,8I

$(C_6H_5)_2\ C(OH)\text{-}CH{=}NOH$ PM : 227,I % N : 6,I7

Prise : 0,I644 g H_2SO_4 consommé ; I2,2I cm3 N/I0

N trouvé : 8,55 mg, soit 5,20%.

Hydrogénation catalytique du produit de PF : I02-I06º- Nous avons opéré sur :

2,3 g de produit de PF : I02-I06º dissous dans 50 cm3 de méthanol,

en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

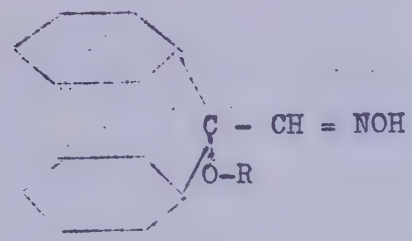
p : 50 kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 h.30

Après filtration du catalyseur, nous avons obtenu une solution jaunâtre, d'odeur légèrement aminée et présentant une réaction alcaline au tournesol. Nous avons évaporé le solvant, repris le rédisu huileux à l'éther et avons benzoylé ce dernier selon la méthode de Schotten-Baumann : nous avons ainsi obtenu 2,7 g de dérivé benzoylé brut de PF : II6-I22º fournissant,après cristallisation dans l'alcool, 2 g de N-benzoyl-méthoxydiphényl-éthylamine pure fondant à I4I-I43º.

Ces résultats nous permettent d'affirmer qu'en milieu alcoolique et à froid l'acide chlorhydrique libéré par action d'un nitrosochlorure sur un alcool ne provoque pas la coupure de la liaison éther-oxyde de l'alcoxydiphénylacétaldoxime correspondante mais bien plutôt celle du reste = NOH, ainsi que le prouve le dosage d'azote du produit de PF : I02-I06º.

b) Action du nitrosochlorure sur l'éthanol : préparation de l'éthoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2\ C(OC_2H_5)\text{-}CH{=}NOH$.

TABLEAU I



ALCOXY-DIPHENYLACETALDOXIMES.

R :	PF :	% N trouvé	% N calculé	M trouvé	M calculé	M trouvé / M calculé	Littérature
- H	I22°	6,II	6,I7	467	227,I	2,05	(50)
- CH_3	II5°	5,97	5,8I	325	24I,I	I,35	(4)
- C_2H_5	86-8°	5,64	5,49	335	255,I	I,32	ce travail
- C_3H_7 n	89-9I°	5,35	5,20	350	269,I	I,30	"
- C_3H_7 i	I26-8°	5,43	5,20	395	269,I	I,46	"
- C_4H_9 n	73-5°	5,I8	4,94	357	283,2	I,26	"
- C_4H_9 i	75-7°	5,I5	4,94	360	283,2	I,27	"
- $CH_2-C_6H_5$	I20-2°	4,45	4,4I	320	3I7,2	I,0I	"
- $CH_2-OC_2H_5$	76-8°	4,60	4,68	296	299,2	0,99	"

Opérant sur I,5 g de nitr osochlorure dissous dans 25 cm3 d'alcool absolu, nous avons suivi le même mode opératoire qu'avec l'alcool méthylique et obtenu ainsi, après cristallisation dans la ligroïne, I g d'éthoxy-diphénylacétaldoxime sous forme de cristaux incolores fondant à 86-88º. Rendement : 65%.

Dosage de N dans l'éthoxy-diphénylacétaldoxime suivant la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{16}H_{17}O_2N$ = 255,1 % N : 5,49

Prise : 0,1523 g H_2SO_4 consommé : 12,25 cm3 N/20

N trouvé : 8,59 mg, soit 5,64%
calculé : 8,36 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,1057 g dans 9,285 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,170º C.
M trouvé : 325 M trouvé/ M calculé : 1,32

Action du nitrosochlorure sur l'éthanol à chaud - Dans un petit ballon à distiller mis en communication avec une fiole de Frésénius contenant une solution titrée de $AgNO_3$ N/10 nous avons fait chauffer pendant 2 heures au bain-marie à 60-70º une prise de 2,2695 g de nitrosochlorure avec 50 cm3 d'alcool absolu : les dosages d'ion Cl^- ont montré que par action de l'éthanol tout le chlore du nitrosochlorure se trouvé détaché (Cl^- trouvé : 0,336 g : Cl^- calculé : 0,329 g), mais ne s'échappe pratiquement pas de la solution alcoolique sous forme de composé volatil. La solution éthylique diluée à l'eau n'a pas fourni l'éthoxy-diphénylacétaldoxime cherchée mais un produit gommeux qui, hydrogéné en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique, a fourni, après benzoylation, une petite quantité de N-benzoyl-hydroxy-diphényléthylamine fondant à 181-183º.

c) Action du nitrosochlorure sur le n-propanol:préparation de la n-propoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2C(OC_3H_7\ n)CH{=}NOH$.

2 g de nitrosochlorure ont été dissous dans 50 cm3 de n-propanol et la solution neutralisée par NaOH diluée. Après dilution à 300 cm3, le produit apparait sous forme huileuse, puis cristallise après 12 heures de repos à la glacière en donnant 1,5 g de n-propoxy-diphénylacétaldoxime de PF : 89-91º (ligroïne), ce qui correspond à un rendement de 80%.

Dosage de N dans la n-propoxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{17}H_{19}O_2N$ = 269,1 % N : 5,20

Prise : 0,1334 g H_2SO_4 consommé : 10,19 cm3 N/20

N trouvé : 7,13 mg, soit 5,35%
calculé : 6,93 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,1263 g dans 8,594 de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,210º C.
M trouvé : 350 M trouvé/M calculé : 1,30.

d) Action du nitrosochlorure sur l'iso-propanol : préparation de l'iso-propoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2$ C(OCH_3H_7 -CH=NOH :

En suivant le même mode opératoire que pour le dériv n-propoxy nous avons dissous 4,2 g de nitrosochlorure dans 150 cm3 d'alcool isopropylique; Après neutralisation et dilution à l'eau nous avons obtenu 3,5 g d'iso-propoxy-diphénylacétaldoxime de PF : 126-128º (cristallisée dans la ligroïne). Rendement : 76%.

Dosage de N dans l'isopropoxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{17}H_{19}O_2N$ = 269,1 % N : 5,20

Prise : 0,1387 g H_2SO_4 consommé : 10,75 cm3 N/20

N trouvé : 7,53 mg, soit 5,43%
calculé : 7,21 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,1097 g dans 8,464 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,150º C.
M trouvé : 395 M trouvé/ M calculé : 1,46.

e) Action du nitrosochlorure sur le n-butanol : préparation de la n-butoxy-diphénylacétaldoxime ($C_6H_5)_2$ C(OC_4H_9 n)-CH= NOH:

Nous avons préparé cette aldoxime en dissolvant à température ordinaire 2,2 g de nitrosochlorure dans 50 cm3 de n-butanol : le nitrosochlorure se dissout en donnant une solution acide au Rouge Congo. Après neutralisation de l'acidité par NaOH diluée, la couche aqueuse est décantée et la couche

lcoolique lavée à l'eau jusqu'à réaction neutre au tournesol . L'excès de n-butanol est distillé au bain-marie sous pression réduite : il reste un résidu gommeux qui, repris par de la ligroïne, fournit I,5 g de produit cristallin incolore de PF : 5-75º. Rendement : 60%.

Dosage de N dans la n-butoxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{18}H_{21}O_2N$ = 283,2 % N : 4,94

Prise : 0,I576 g H_2SO_4 consommé : II,75 cm3 N/20

Abaissement cryoscopique : 0,I70º C.
N trouvé : 357 M trouvé/M calculé :I,26.

f) Action du nitrosochlorure sur l'iso-butanol: préparation de l'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2$ C (OC$_4$H$_9$ i)-CH=NOH :

En partant de 2,2 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 d'isobutanol et en suivant le même mode opératoire que pour le dérivé n-butoxy, nous avons obtenu I,5 g d'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime sous forme de cristaux incolores de PF : 75-77º. Rendement : 60%.

Dosage de N dans l'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{18}H_{21}O_2N$ = 283,2 % N : 4,94

Prise : 0,I957 g H_2SO_4 consommé : I4,25 cm3 N/20

N trouvé : 9,97 mg, soit 5,I5%
calculé : 9,67 mg

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,I225 g dans I0,66I5 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,I60º C.
M trouvé : 360 M trouvé/M calculé : I,27.

g) Action du nitrosochlorure sur l'alcool benzylique ; préparation de la benzyloxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2$ C(O.CH$_2$.C$_6$H$_5$)-CH=NOH.

Pour préparer ce dérivé nous avons fait dissoudre 3,75 g de nitrosochlorure dans I00 cm3 d'alcool benzylique, neutralisé cette solution par la soude diluée et lavé la couche alcoolique à l'eau comme dans les deux préparations précé-

dentes. L'excès d'alcool benzylique a été distillé sous pression réduite (PE : 83º sous 5-6 mm) et le résidu gommeux non distillable repris par de la ligroïne. Nous avons ainsi obtenu 2,5 g de cristaux incolores fondant à II9-I2Iº. Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool le point de fusion est élevé à I20-I22º. Rendement : 75%.

Dosage de N dans la benzyloxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{2I}H_{I9}O_2N$ = 3I7,2 % N : 4,4I

Prise : 0,23I8 g H_2SO_4 consommé : I4,72 cm3 N/20
N trouvé : I0,3I mg, soit 4,45%.
calculé : I0,22 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,I254 g dans I0,874 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,I80º C.
M trouvé : 320 M trouvé / M calculé : I,0I.

h) Action du nitrosochlorure sur l'éthylglycol : préparation de l'éthylglycoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2$ C $(O.CH_2.O.C_2H_5)$-CH=NOH.

Nous avons préparé ce produit en dissolvant 3 g de nitrosochlorure dans I00 cm3 d'éthylglycol. La solution obtenue est neutralisée à la soude et diluée : il se forme un lait blanc qui se résoud en produit semi-cristallin après I2 heures de repos. La cristallisation du produit brut dans la ligroïne fournit des cristaux incolores fondant à 76-78º (2,45 g). Rendement :72%

Dosage de N dans l'éthylglycoxy-diphénylacétaldoxime par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{I8}H_{2I}O_3N$ = 299,2 % N : 4,68.

Prise : 0,I534 g H_2SO_4 consommé : I0,07 cm3 N/2
N trouvé : 7,05 mg, soit 4,60%.
calculé : 7,I8 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,I288 g dans I0,898 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,200º C.
M trouvé : 296 M trouvé / M calculé : 0,99.

V-HYDROGENATION CATALYTIQUE DES ALCOXY-DIPHENYLACETALDOXIMES: PREPARATION DES CHLORHYDRATES ET DERIVES BENZOYLES D'ALCOXY-DIPHENYLETHYLAMINES.

Hydrogénées en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique, les alcoxy-diphénylacétaldoximes conduisent aux amines correspondantes. Nous avons caractérisé ces dernières sous forme de chlorhydrates et de dérivés benzoylés. Rappelons que certains de ces produits ont déjà été obtenus antérieurement par hydrogénation du nitrosochlorure en milieu de différents alcools.

Les résultats obtenus ont été consignés dans le Tableau II.

a) Hydrogénation de l'éthoxy-diphénylacétaldoxime.

Nous avons hydrogéné cette oxime en éthoxy-diphényléthylamine en opérant sur :

I,5 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

p : 50-52 Kg/cm2 t : 40º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution alcaline au tournesol et présentant une faible odeur d'amine. Le chlorhydrate d'amine a été préparé aisément en distillant l'alcool au bain-marie et en saturant par HCl gaz la solution de l'amine libre dans l'éther anhydre : il a précipité I,2 g de cristaux incolores de PF : 204-206º dec. de chlorhydrate d'éthoxy-diphényléthylamine.

Dosage de Cl dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_2H_5)-CH_2-NH_2$, HCl par semi-micro potentiométrie:

$C_{16}H_{20}O\ N\ Cl$ = 277,6 % Cl : I2,80.

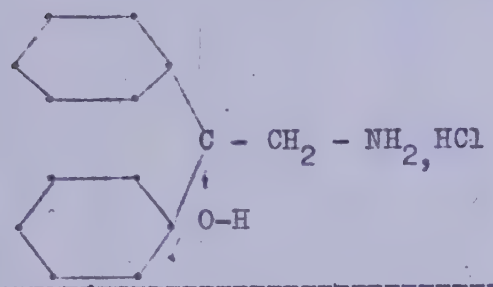
Prise : 0,I334 g $AgNO_3$ consommé : I3,20 cm3 N/25

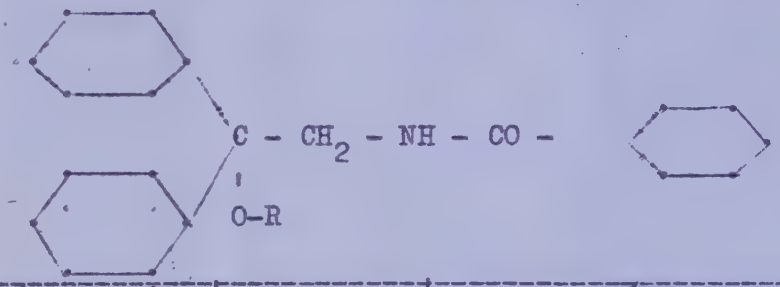
Cl trouvé : I8,7I mg, soit I3,05%.
calculé : I8,35 mg.

La benzoylation de ce chlorhydrate fournit la N-benzoyléthoxydiphényléthylamine de PF : I4I-I43º après cristallisation dans l'alcool.

TABLEAU II -

CHLORHYDRATES & DERIVES BENZOYLES D'ALCOXY-DIPHENYLETHYLAMINES.





R :	PF :	PM :	% Cl trouvé	% Cl calculé	PF :	PM :	% N trouvé	% N calculé
- H	I62-4°	249,6	I4,I5	I4,2I	I82-4°	3I7,2	4,55	4,8I
- CH_3	2I2-3° dec	263,6	I3,25	I3,4I	I4I-3°	33I,2	4,42	4,23
- C_2H_5	204-6° dec	277,6	I3,05	I2,80	I4I-3°	345,2	3,95	4,05
- C_3H_7 n	203-4° dec	29I,6	I2,33	I2,I6	I28-9°	359,2	3,93	3,90
- C_3H_7 i	I98-9° dec	29I,6	I2,50	I2,I6	85-87°	359,2	4,0I	3,90
- C_4H_9 n	non isolé pur	305,6	-	II,60	96-8°	373,2	3,90	3,75
- C_4H_9 i	non isolé pur	305,6	-	II,60	I06-8°	373,2	3,80	3,75
- CH_2-C_6H_5	non isolé pur	339,6	-	I0,44	II5-7°	407,2	3,52	3,40

b) Hydrogénation de la n-propoxy-diphénylacétaldoxime :

I,7 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni, ont été hydrogénés dans les conditions suivantes :

p : 52-54 Kg/cm2 t : 55º durée : 3 h.

Après filtration du catalyseur, le chlorhydrate de n-propoxy-diphényléthylamine a été précipité par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de l'amine; nous avons ainsi obtenu I g de chlorhydrate sous forme de cristaux incolores de PF : 203-204º dec.

Dosage de Cl dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_3H_7\ n)\text{-}CH_2\text{-}NH_2,HCl$ par semi-micro-potentiométrie :

$C_{17}H_{22}O\ N\ Cl$ = 291,6 % Cl : 12,16.

Prise : 0,1400 g $AgNO_3$ consommé : 9,85 cm3 N/25,

Cl trouvé : 17,26 mg, soit 12,33%.

calculé : 17,02 mg.

Par benzoylation de ce chlorhydrate nous avons obtenu la N-benzoyl-n-propoxy-diphényléthylamine fondant à 128-129º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_3H_7\ n)\text{-}CH_2\text{-}NH\text{-}CO\text{-}C_6H_5$ par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{24}H_{25}O_2N$ = 359,2 % N : 3,90.

Prise : 0,1837 g H_2SO_4 consommé : 10,30 cm3 N/20

N trouvé : 7,22 mg, soit 3,93%.

calculé : 7,16 mg.

e) Hydrogénation de l'iso-propoxy-diphénylacétaldoxime

Dans un premier essai nous avons opéré sur :

0,9 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni,

dans les conditions suivantes :

p : 50 kg/cm2 t: 50º durée : 2 h.30

La solution obtenue après filtration du catalyseur avait une réaction légèrement alcaline au tournesol. Acidifiée par quelques cm3 de HCl concentré et évaporée à sec, elle a fourni un résidu cristallin qui, après benzoylation, a donné un produit cristallin incolore de PF : I8I-I83º et ne présentant pas de dépression de point de fusion en mélange avec $(C_6H_5)_2$ C(OH) $-CH_2-NH-CO-C_6H_5$.

Dans un deuxième essai nous avons travaillé sur :

2 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni,

p : 50 Kg/cm2 t : 45º durée : 3 h.

Après filtration du nickel nous avons distillé l'excès de méthanol et précipité le chlorhydrate d'amine par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de l'amine libre. Il est venu I,I g de chlorhydrate sous forme de cristaux incolores de PF : I98-I99º dec.

Dosage de Cl dans $(C_6H_5)_2$ C (O.C_3H_7 i)-CH_2-NH_2,HCl par semi-micro-potentiométrie.

$C_{I7}H_{22}O$ N Cl = 29I,6 % Cl : I2,I6

Prise : 0,I494 g $AgNO_3$ consommé : I3,I5 cm3 N/25

Cl trouvé : I8,68 mg, soit I2,50%.
calculé : I8,I7 mg.

Par benzoylation du chlorhydrate précédent ou de l'amine libre, on obtient la N-benzoyl-iso-propoxy-diphényl-éthylamine. Ce produit a une grande tendance à précipiter sous forme de gomme. La cristallisation dans l'alcool fournit des paillettes brillantes fondant à 85-87º.

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2$ C(O.C_3H_7 i)-CH_2-NH-CO-C_6H_5 par la méthode de Kjeldahl (semi-micro)[7] :

$C_{24}H_{25}O_2N$ = 359,2 % N : 3,84.

Prise : 0,I345 g H_2SO_4 consommé : 3,84 cm3 N/I0

N trouvé : 5,38 mg, soit 4,00 %.
calculé : 5,24 mg.

d) Hydrogénation de la n-butoxy-diphénylacétaldoxime.

L'opération a été effectuée sur :

2 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.
p: 50 kg/cm2. t : 50º durée : 3 h.

La solution méthylique, après filtration du catalyseur, a été légèrement acidifiée par HCl et évaporée à sec. Le résidu de chlorhydrate a fourni par benzoylation la N-benzoyl-n-butoxy-diphényléthylamine sous forme de produit cristallin incolore de PF : 96-98º.

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_4H_9\ n)-CH_2-NH-CO-C_6H_5$ par la méthode de Kjeldahl (semi-micro):

$C_{25}H_{27}O_2N$ = 373,2 % N : 3,75

Prise : 0,I727 g H_2SO_4 consommé : 9,60 cm3 N/20

N trouvé : 6,73 mg, soit 3,90 %.
calculé : 6,47 mg.

Dans une nouvelle opération nous avons travaillé sur

2,4 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

Après filtration du catalyseur et distillation de l'excès de méthanol, nous avons essayé de précipiter le chlorhydrate par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de l'amine libre : le précipité de chlorhydrate s'est redissous dès qu'il y a eu un excès de gaz chlorhydrique dans l'éther. Ce n'est qu'en évaporant cette solution à sec et en reprenant le résidu par de l'éther frais que nous avons pu isoler I,5 g de chlorhydrate sous forme de produit cristallin incolore de PF : I50-I52º, avec légère décomposition.

Dosage de Cl dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_4H_9\ n)-CH_2-NH_2,HCl$ par semi-micro-potentiométrie :

$C_{I8}H_{24}O\ N\ Cl$ = 305,6 % Cl : II,60.

Prise : 0,I496 g $AgNO_3$ consommé : I5,65 cm3 N/25

Cl trouvé : 22,2I mg, soit I4,85 %.
calculé : I7,35 mg.

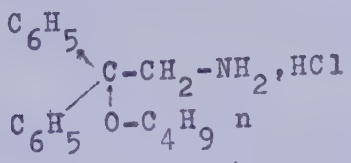
Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{18}H_{24}O\ N\ Cl = 305,6$ % N : 4,58.

Prise : 0,1415 g H_2SO_4 consommé : 11,05 cm3 N/20

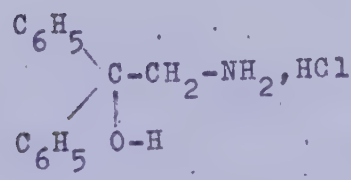
N trouvé : 7,74 mg, soit 5,47%.
calculé : 6,48 mg.

Les valeurs trouvées pour les % de Cl et N nous ont laissé supposer que nous étions en présence non pas de :



PM : 305,6
% N : 4,58
% Cl: 11,60

mais de



PM : 249,6
% N : 5,61
% Cl: 14,21

Cependant la benzoylation de ce chlorhydrate conduit à la N-benzoyl-n-butoxy-diphényléthylamine fondant à 96-98º et non pas à la N-benzoyl-hydroxy-diphényléthylamine de PF : 181-183º. Il s'agit donc là d'un chlorhydrate d'amine impur, souillé peut-être par des traces de NH_4Cl.

Nous avons essayé de purifier ce produit par cristallisation dans l'alcool et dans HCl dilué : de chacun de ces solvants le chlorhydrate reprécipite sous forme huileuse. Il n'est néanmoins pas altéré au cours de ces essais de cristallisation car il fournit encore le même dérivé benzoylé.

e) Hydrogénation de l'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime.

Nous avons effectué l'hydrogénation sur :

2 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni

p: 50-52 kg/cm2 t : 40º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur nous avons neutralisé la solution méthylique par HCl dilué et l'avons évaporée à sec. Par benzoylation du résidu de chlorhydrate nous avons obtenu la N-benzoyl-iso-butoxydiphényléthylamine de PF : I06-I08º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2\ C(O.C_4H_9\ i)-CH_2-NH-CO-C_6H_5$ par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{25}H_{27}O_2N$ = 373,2 % N : 3,75

Prise : 0,I9I6 g H_2SO_4 consommé : Io,40 cm3 N/20
N trouvé : 7,28 mg, soit 3,80%.
calculé : 7,I8 mg.

Essai de préparation du chlorhydrate d'amine. Nous avons opéré sur :

2 g d'oxime dissous dans 50 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni
p : I2-I4 kg/cm2 t : 45-50º durée : 3 h.

Pour la suite, nous avons opéré comme pour le dérivé n-butoxylé et obtenu un chlorhydrate de PF : I62-I64º, avec légère décomposition, soluble dans l'éther saturé de HCl et caractérisé par :

Dosage de Cl par semi-micro-potentiométrie :

$C_{I8}H_{24}O\ N\ Cl$ = 305,6 % Cl : II,60

Prise : 0,I463 g $AgNO_3$ consommé : I4,55 cm3 N/25
Cl trouvé : 20,70 mg, soit I4,I5 %.
calculé : I6,97 mg.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{I8}H_{24}O\ N\ Cl$ = 305,6 % N : 4,58.

Prise : 0,I422 g H_2SO_4 consommé : II,I5 cm3 N/20
N trouvé : 7,82 mg, soit 5,50%.
calculé : 6,5I mg.

Nous sommes donc à nouveau en présence d'un chlorhydrate impur en tous points semblable au précédent. Les essais de cristallisation ont également échoué.

f) Hydrogénation de la benzyloxy-diphénylacétaldoxime.

Cette hydrogénation a porté sur :

2,2 g d'oxime dissous dans 75 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

p : 55 kg/cm2 t : 45º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution jaunâtre et alcaline au tournesol que nous avons évaporée à sec au bain-marie.

Essai de préparation du chlorhydrate d'amine : par passage de HCl gaz dans la solution éthérée de l'amine, il n'a précipité que très peu de produit cristallin. Ce chlorhydrate est également soluble dans l'éther saturé de HCl mais par la suite nous n'avons pu le séparer des gommes noires qui le souillaient.

Préparation de la N-benzoyl-benzyloxy-diphényl-éthylamine : en benzoylant l'amine nous avons obtenu un dérivé benzoylé sous forme de cristaux incolores fondant à II5-II7º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2\ C(O.CH_2.C_6H_5)-CH_2-NH-CO-C_6H_5$ par la méthode de Kjeldahl (semi-micro):

$C_{28}H_{25}O_2N$ = 339,5 % N : 3,40

Prise : 0,I66I g H_2SO_4 consommé : 8,35 cm3 N/20

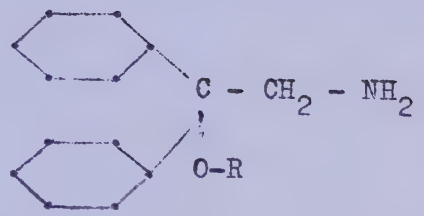
N trouvé : 5,84 mg, soit 3,52 %.
calculé : 5,64 mg.

VI- HYDROGENATION CATALYTIQUE DES ALCOXY-DIPHENYLACETALDOXIMES: PREPARATION DE QUELQUES ALCOXY-DIPHENYLETHYLAMINES SOUS FORME DE BASES LIBRES.

La reprise des essais précédents sur des plus grandes quantités de matière nous a permis d'obtenir les amines en quantités suffisantes pour être distillées.

Les critères physiques de même que les résultats des dosages de ces amines font l'objet des Tableaux III et IV.

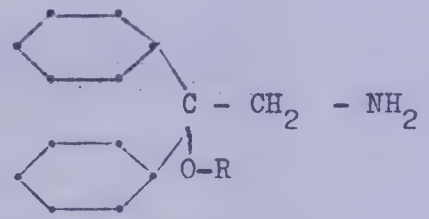
TABLEAU III



ALCOXY-DIPHENYLETHYLAMINES.

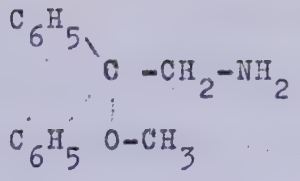
R :	PE :	mm Hg :	PM trouvé par acidimétrie	PM calculé	% N trouvé	% N calculé
- CH_3	I38-9°	2-2,5	22I,5	227,I	6,04	6,I6
- C_2H_5	I33°,5	I	233	24I,I	5,92	6,00
- C_3H_7 n	I30°,5	0,5	247	255,2	5,62	5,49
- C_3H_7 i	I50-I52°	I,3	260	255,2	5,30	5,49
- C_4H_9 n	I38-I40°	0,5	262	269,2	5,09	5,20
- C_4H_9 i	I66-I68°	I,3	282	269,2	5,05	5,20

TABLEAU IV : Réfractions Moléculaires de quelques ALCOXY-DIPHENYLETHYLAMINES



Produit R =	n_D^{18}	n_D^{40}	d_{20}^{20}	R_M trouvé	R_M calculé :	Erreur en %
- CH_3		I,5749				
- C_2H_5	I,5679		I,07I4	73,60	73,95	0,5
- C_3H_7 n	I,5638	I,555I	I,0530	78,80	78,57	0,3
- C_3H_7 i	I,5598		I,0462	78,99	78,57	0,5
- C_4H_9 n	I,556I		I,04II	83,I3	83,I9	0,I
- C_4H_9 i	I,5569	I,5484	I,0376	83,5I	83,I9	0,4

a)Méthoxy-diphényléthylamine



En hydrogénant :

6,0 g de méthoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans 75 cm3 de méthanol, en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni

dans les conditions suivantes :

p : 55 kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 h.30.

nous avons obtenu, après filtration du catalyseur, une solution méthylique très légèrement jaunâtre, alcaline au tournesol et ayant une odeur de poisson assez marquée.

Après élimination du méthanol au bain-marie, nous avons distillé l'amine sous pression réduite et obtenu 4 g d'une huile passant à I38-I39º sous 2, - 2,5 mm et cristallisant dans le réfrigérant sous forme d'aiguilles incolores (PF voisin de 35º). Rendement : 78%.

n^{D}_{40} : I,5749

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl(semi-micro) :

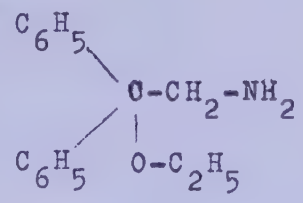
$C_{I5}H_{I7}O$ N = 227,I % N : 6,I6.

Prise : 0,I457 g H_2SO_4 consommé : 4,32 cm3 N/I0
N trouvé : 8,80 mg, soit 6,04%.
calculé : 8,97 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie en milieu hydro-alcoolique et en présence de méthylorange :

Prise : 0,2258 g.
Acide consommé : 20,40 cm3 H_2SO_4 N/20.
PM trouvé : 22I,5.

b) Ethoxy-diphényléthylamine



En partant de :

5 g d'éthoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans 75 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni

hydrogénés sous :

p : 55 kg/cm2 à 45-50º et pendant 2 h.30,

nous avons obtenu une solution méthylique jaunâtre, alcaline au tournesol et à odeur aminée. Par distillation, nous avons isolé 3,3 g d'un liquide incolore huileux passant à I33,5º sous I mm. Rendement : 70%/

N^{D}_{20} : I,5669 d^{20}_{20} : I,07I4

RM trouvé : 73,60
calculé : 73,95

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{I6}H_{I9}O$ N = 24I,I % N : 6,00

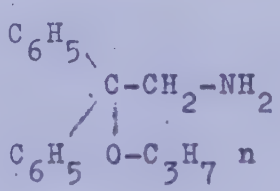
Prise : 0,II30 g H_2SO_4 consommé : 9,56 cm3 N/20.

N trouvé : 6,69 mg, soit 5,92%.
calculé : 6,78 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie :

Prise : 0,2230 g.
Acide consommé : I9,24 cm3 H_2SO_4 N/20
PM trouvé : 233.

c) n-Propoxy-diphényléthylamine



Nous avons opéré sur :

5,9gde n-propoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans I00 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni

p: 52 kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 h.30.

Après filtration du catalyseur nous avons encore obtenu une solution légèrement jaunâtre, alcaline au tournesol et d'odeur aminée. Par distillation nous avons recueilli 3,5 g d'un liquide incolore huileux passant à I30,5º sous 0,5 mm. Rendement : 60%.

n^{D}_{20} : I,5678 n^{D}_{40} : I,555I d^{20}_{20} : I,0530

RM trouvé : 78,80
calculé : 78,57.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

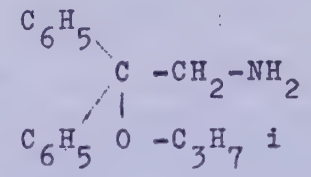
$C_{I7}H_{2I}O$ N = 255,2 % N : 5,49

Prise : 0,I232 g H_2SO_4 consommé : 9,90 cm3 N/20
N trouvé : 6,92 mg, soit 5,62%.
calculé : 6,76 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie :

Prise : 0,2277 g.
Acide consommé : I8,48 cm3 H_2SO_4 N/20.
PM trouvé : 247.

d) Iso-propoxy-diphényléthylamine



Nous avons hydrogéné :

9,5g d'iso-propoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans 75 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.
p : 50 kg/cm2 t: 45-50º durée : 3 h.

Après filtration du catalyseur il restait une solution légèrement jaunâtre, alcaline au tournesol et à odeur d'amine. Par distillation nous avons isolé 6,5 g d'une huile passant à I50-I52º sous I,3 mm. Rendement : 73%.

n^{D}_{20} : I,5588 d^{20}_{20} : I,0462

RM trouvé : 78,99
calculé : 78,57

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro)

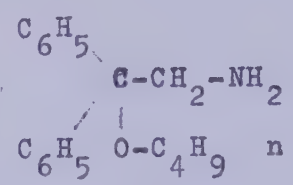
$C_{17}H_{21}O$ N = 255,2 % N : 5,49.

Prise : 0,1429 g H_2SO_4 consommé : 5,40 cm3 N/10
N trouvé : 7,57 mg, soit 5,30 %.
calculé : 7,85 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie:

Prise 0,2310 g.
Acide consommé : 8,90 cm3 H_2SO_4 N/20.
PM trouvé : 260

e) n-Butoxy-diphényléthylamine



L'hydrogénation a porté sur :

9,2 g de n-butoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans 75 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni

p : 50 kg/cm2 t: 45-50º durée : 2 h.30.

La solution méthylique de l'amine était incolore, alcaline au tournesol et avait une odeur marquée d'amine. Par distillation nous avons séparé 6 g d'un liquide huileux légèrement jaunâtre passant à 138-140º sous 0,5 mm. Rendement :70%.

n_{20}^{D} : 1,5551 d_{20}^{20} : 1,0411

RM trouvé : 83,13
calculé : 83,19

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

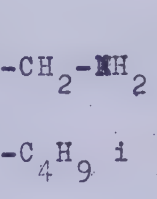
$C_{18}H_{23}O$ N = 269,2 % N : 5,20.

Prise : 0,2417 g H_2SO_4 consommé : 9,20 cm3 N/20
N trouvé : 6,43 mg, soit 5,09%.
calculé : 6,56 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie:

Prise : 0,24I7 g.
Acide consommé : I8,58 cm3 H_2SO_4 N/20.
PM trouvé : 262.

f) Iso-butoxy-diphényléthylamine



Nous avons hydrogéné :

8,2 g d'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans I00 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni
p : 55 kg/cm2 t: 45-50º durée : 2 h.30.

En filtrant le catalyseur, nous avons obtenu une solution légèrement jaunâtre, alcaline au tournesol et à odeur aminée. La distillation nous a fourni 5,5 g d'un liquide huileux passant à I66-I68º sous I,3 mm. Rendement : 70%.

n^D_{20} : I,5559 n^D_{40} : I,5484 d^{20}_{20} : I,0376

RM trouvé : 83,5I.
calculé : 83,I9.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl(semi-micro) :

$C_{I8}H_{23}O$ N = 269,2 % N : 5,20.

Prise : 0,I4I5 g H_2SO_4 consommé : I0,20 cm3 N/20.
N trouvé : 7,I4 mg, soit 5,05 %.
calculé : 7,35 mg.

Détermination de la masse moléculaire par acidimétrie

Prise : 0,2752 g.
Acide consommé : I9,49 cm3 H_2SO_4 N/20.
PM trouvé : 282.

VII - DESALCOXYLATION DES ALCOXYDIPHENYLACETALDOXIMES PAR L'ACIDE CHLORHYDRIQUE GAZEUX.

a) Méthoxy-diphénylacétaldoxime :

Nous avons effectué l'essai en dissolvant 0,6 g d'aldoxime dans 30 cm3 d'éther anhydre et en saturant cette solution refroidie à la glace par HCl gaz. Après évaporation de l'éther dans une capsule, nous avons obtenu 0,5 g de produit cristallin un peu brunâtre de PF : 80-85º dec (les cristaux les plus clairs fondaient à 95-97º dec.).

Traité par une solution benzénique de pipéridine, le produit a fourni la diphényl-éthylène-nitrolpipéridine à l'état impur fondant à I25º (4).

b) Iso-butoxy-diphénylacétaldoxime :

En partant de 0,7 g d'iso-butoxy-diphénylacétaldoxime dissous dans 25 cm3 d'éther anhydre nous avons obtenu, après saturation par HCl et évaporation de l'éther sous pression réduite 0,55 g de cristaux un peu jaunâtres de PF : 96-98º dec., critère qui correspond au nitrosochlorure pur.

Préparée à partir du nitrosochlorure ainsi obtenu, la nitrolpipéridine fondait à I3I-I33º (PF théorique I32º.).

c) Benzyloxy-diphénylacétaldoxime :

En saturant par HCl gaz à 0º une solution de I g d'aldoxime dans 40 cm3 d'éther nous avons obtenu, après évaporation de l'éther sous pression réduite, environ 0,7 g d'un produit cristallin coloré en brun et fondant vers 70-75º en se décomposant. Nous avons dissous ce produit dans 25 cm3 de méthanol et neutralisé la solution par de la soude diluée: il est apparu un lait blanc qui s'est transformé en aiguilles fondant à II5-II7º après I2 heures de repos à température ordinaire. La méthoxy-diphénylacétaldoxime ainsi préparée est identique à celle obtenue à partir du nitrosochlorure synthétisé directement au moyen du chlorure de nitrosyle.

VIII - NOUVELLES SYNTHESES DE LA METHOXY-DIPHENYLACETALDOXIME ET DU NITROSOCHLORURE DU DIPHENYLETHYLENE.

a) Hydroxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2C(OH) - CH = NOH$

Ce produit a été préparé par condensation de l'isonitroso-acétophénone (50) avec un excès de bromure de phénylmagnésium en milieu d'éther anhydre, selon les indications de Tiffeneau (5I). Après cristallisation dans le benzène il fond à I22-I24º.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{I4}H_{I3}O_2N$ = 227,I % N : 6,I7

Prise : 0,I290 g H_2SO_4 consommé : II,23 cm^3 N/20

N trouvé : 7,88 mg, soit 6,II %.
calculé : 7,95 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,I327 g dans I4,I7I g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,I00 ºC.
M trouvé : 467 M trouvé/M calculé : 2,05.

Cryoscopie dans le dioxane :

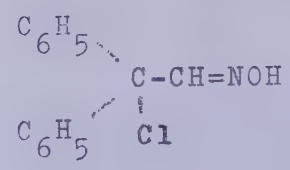
Prise : 0,I292 g dans I5,424 g de dioxane.
Abaissement cryoscopique : 0,I70ºC.
M trouvé : 252 M trouvé/M calculé : I,II.

b) Méthoxy-diphénylacétaldoxime $(C_6H_5)_2C(O\text{-}CH_3) - CH = NOH$

La méthylation de I g d'hydroxy-diphénylacétaldoxime a été effectuée en dissolvant le produit dans 25 cm3 de méthanol et en faisant passer HCl gaz pendant 5 minutes dans la solution refroidie à 0º. Puis, nous avons chauffé pendant 2 heures à 35-40º, refroidi à nouveau à 0º et éliminé la plus grande partie de HCl par un courant d'air sec. Après dilution par 250 cm3 d'eau et repos de I2 heures à la glacière, il s'est séparé 0,85 g d'aiguilles un peu jaunâtres fondant à I05-II0º. La cristallisation du produit brut dans la ligroïne a élevé le point de fusion à II5-II7º. Le produit ne donne pas de dépression de

point de fusion en mélange avec la méthoxy-diphénylacétaldoxime préparée à partir du nitrosochlorure.

c) Nitrosochlorure du diphényl-éthylène.



Nous avons déjà exposé plus haut la technique de la désalcoxylation par HCl gaz permettant de transformer une alcoxy-diphénylacétaldoxime en nitrosochlorure.

d) Nous avons enfin obtenu le nitrosochlorure par chloruration de l'hydroxy-diphénylacétaldoxime au moyen de HCl gaz dans l'éther. Nous avons effectué cette chloruration en faisant passer HCl à 0º dans la solution de 0,5 g d'oxime-alcool dans 30 cm3 d'éther anhydre. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, nous avons recueilli un produit cristallin de couleur légèrement beige et fondant à 85-90º avec décomposition. Traité par de la pipéridine en solution benzénique, le nitrosochlorure ainsi obtenu a été transformé en nitrol-pipéridine fondant à I30-I32º après cristallisation dans la ligroïne. Le dosage de l'ion Cl^- dans les eaux de lavage a montré que la chloruration s'est effectuée avec un rendement de l'ordre de 70%.

IX - HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE EN PRESENCE DE NICKEL DE RANEY ET EN MILIEU DE DIOXANE.

Cette hydrogénation, effectuée sous pression, a porté sur :

2,7 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 de dioxane,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50 % Ni,
p : 50 kg/cm2 t : 50º durée : 2 h 30.

Après filtration du catalyseur, la solution était neutre au tournesol et assez fortement colorée en vert par suite de la présence de chlorure de nickel provenant de l'attaque du catalyseur par HCl libéré.

L'évaporation de la solution à sec a laissé un résidu gommeux coloré en brun, non salifiable et non benzoylable.

X - HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE EN PRESENCE DE PLATINE ADAMS.

Nous avons engagé :

2 g de nitrosochlorure dissous dans 50 cm3 d'acide acétique glacial.
en présence de 0,2 g de PtO_2 préparé selon la méthode d'Adams (52).

En opérant à pression et à température ordinaires nous n'avons constaté aucune fixation d'hydrogène.

XI- REDUCTION DU NITROSOCHLORURE PAR L'ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM.

Pour effectuer cette réaction nous avons fait réagir:

2,7 g de nitrosochlorure dissous dans IO cm3 d'éther anhydre,
I g de $LiAlH_4$ (excès d'environ 300%) en suspension dans 50 cm3 d'éther anhydre.

Nous avons opéré dans un ballon de Tcherniak de 500 cm3 à 3 tubulures muni d'un réfrigérant à reflux, d'une boule à brôme et d'un système d'agitation mécanique, des tubes à $CaCl_2$ étant destinés à empêcher toute rentrée d'humidité.

On fait d'abord dissoudre l'aluminohydrure dans l'éther puis on y écoule goutte à goutte la solution éthérée du nitrosochlorure: il se produit une forte recalescence du milieu réactionnel et il se dégage de l'hydrogène en même temps que la solution prend un aspect laiteux et qu'il se forme un précipité gris de complexe organo-métallique. Après chauffage de 2 heures au bain-marie à 40º, on décompose l'excès de $LiAlH_4$ par addition de quelques gouttes d'eau, puis on détruit le complexe et dissout $Al(OH)_3$ formé par addition de 75 cm3 d'une solution de sel de Seignetteà 20%. On décante la couche éthérée et extrait la couche aqueuse par 2 fois 50 cm3 d'éther. Les extraits éthérés réunis sont évaporés à sec. Le résidu est repris par HCl dilué et tiède, et filtré : il ne reste que très peu de produit non salifiable.

Le filtrat benzoylé fournit 2,7 g de dérivé benzoylé brut de PF voisin de I35º. La cristallisation du produit brut dans l'alcool conduit à la N-benzoyl-diphénylléthylamine pure fondant à I42,5-I44º (53) et ne donnant pas de dépression de point de fusion en mélange avec le dérivé obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation du diphényl-acétonitrile préparé selon les indications de Hellerman, Cohn et Hoen (54).

Dosage de N dans $(C_6H_5)_2$ CH-CH_2-NH-CO-C_6H_5 par la méthode de Kjeldahl :

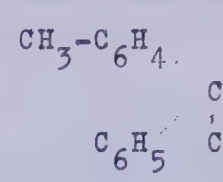
$C_{2I}H_{I9}O$ N = 30I,2 % N : 4,65

Prise : 0,3242 g H_2SO_4 consommé : I0,70 cm3 N/I0.

N trouvé : I4,97 mg, soit 4,62%.
calculé : I5,07 mg.

II - ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE PHENYL-PARA-TOLYL-ETHYLENE.

I -PREPARATION DU NITROSOCHLORURE



a) Nous avons préparé le phényl-para-tolyl-éthylène en déshydratant au moyen d'iode le carbinol obtenu par condensation de la paraméthyl-acétophénone, préparée selon les indications de Noller et Adams (55) par action de l'anhydride acétique sur le toluène en présence de $AlCl_3$, avec le bromure de phénylmagnésium en milieu d'éther anhydre (56). Le carbure, obtenu avec un rendement de 55% distille à I52-I54º sous I3 mm.

b) Une solution de 3,2 g (I mol.) de phényl-para-tolyl-éthylène dans I,5 cm3 de chloroforme est refroidie à -55º au moyen d'acétone et de neige carbonique. On y distille lentement I,30 g (I,2 mol.) de chlorure de nitrosyle : à cette température il n'y a pratiquement pas de réaction. La fixation de NOCl se fait entre -40º et -30º, avec formation d'une bouillie épaisse de couleur beige. On laisse revenir le mélange à température ordinaire et insolubilise le nitrosochlorure par addition de IO cm3 de ligroïne : il se sépare d'abord une huile mais celle-ci se résoud bientôt en cristaux légèrement jaunâtres. On essore le précipité et le lave à la ligroïne. On obtient ainsi 2,5 g de cristaux presqu'incolores et fondant à 83-85º en se décomposant. Rendement : 58%.

c) Dosage de Cl dans le nitrosochlorure :

$C_{I5}H_{I4}O\ N\ Cl = 259,6$ % Cl : I3,65,

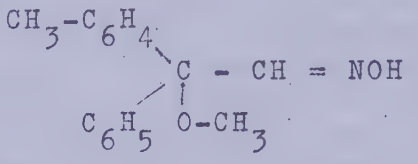
0,I325 g de nitrosochlorure ont été dissous dans une solution de méthylate de sodium obtenue à partir de 0,2 g de sodium et de 25 cm3 d'alcool méthylique. Le mélange réactionnel a été chauffé pendant I heure au bain-marie à feu doux et l'ion Cl^- libéré titré potentiométriquement au moyen de I3,25 cm3 d'une solution de $AgNO_3$ N/25 après acidification par HNO_3 dilué.

% Cl trouvé : I4,I8

Dosage de HCl libéré par dissolution dans l'alcool méthylique : l'acidité formée par dissolution de 0,I370 g de nitrosochlorure dans 25 cm3 de méthanol a été titrée par 20,55 cm3 d'une solution de NaOH N/40.

% Cl trouvé : I3,30.

II - ACTION DU METHYLATE DE SODIUM : PREPARATION DE LA METHOXY-PHENYL-PARA-TOLYL-ACETALDOXIME



a) Pour préparer cette aldoxime nous avons dissous 2,7 g (I mol.) de nitrosochlorure dans la solution obtenue en traitant 0,3 g (I,2 at.) de sodium par 50 cm3 de méthanol : à la dissolution il apparait une coloration jaune et il se forme bientôt un dépôt pulvérulent de NaCl. On chauffe le mélange réactionnel pendant I heure au bain marie à feu doux, on le dilue alors par 500 cm3 d'eau et l'acidifie par H_2SO_4 étendu : il se forme un lait blanchâtre qui, après quelque temps de repos, laisse déposer un produit gommeux brunâtre. Ce dernier, purifié par cristallisation dans la ligroïne de PE : 60-80º, fournit I,5 g de méthoxy-phényl-para-tolyl-acétaldoxime sous forme de cristaux incolores fondant à 82-84º. Rendement en produit pur : 42%.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) avec réduction préalable par HI :

$C_{I6}H_{I7}O_2N$ = 255,I % N : 5,49

Prise : 0,I627 g H_2SO_4 consommé : I3,00 cm3 N/20
N trouvé : 9,II mg soit 5,60%.
calculé: 8,93 mg.

Dosage de $-OCH_3$ par la méthode de Zeisel modifiée par Viebœck (7I) :

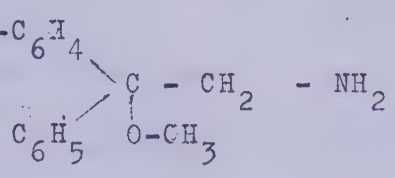
$C_{I6}H_{I7}O_2N$ = 225,I % OCH_3 : I2,I6

Prise : 0,0388 g $Na_2S_2O_3$ consommé :9,00 cm3 N/I0
$-OCH_3$ trouvé : 0,00467 mg, soit I2,06%
calculé : 0,00472 mg.

Cryoscopie dans le benzène :

Prise : 0,I552 g dans I2,437 g de benzène.
Abaissement cryoscopique : 0,230º C
M trouvé : 27I M trouvé/M calculé : I,07

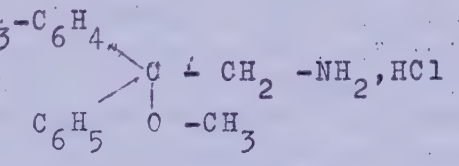
b) Hydrogénation catalytique de la méthoxy-phényl-para-tolyl-acétaldoxime:



Nous avons opéré sur :

3 g d'oxime dissous dans 75 cm3 de méthanol.
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni,
p : 40 kg/cm2 t : 45-50º C durée : 2 h.30.

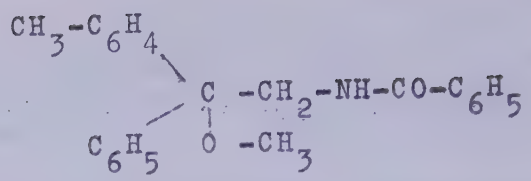
Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution pratiquement incolore, alcaline au tournesol et présentant une odeur d'amine assez marquée. Nous avons distillé l'alcool méthylique au bain-marie et repris le résidu huileux par de l'éther anhydre. Par passage de HCl gaz dans la solution éthérée nous avons précipité 3 g de chlorhydrate de méthoxy-phényl-tolyl-éthylamine sous forme de cristaux incolores fondant à I9I-I92º dec. après lavage à l'éther frais. Rendement : 92%.

Dosage de Cl dans 

$C_{I6}H_{20}O\,N\,Cl = 277,6$ % Cl : I2,77.

Prise : 0,I368 g $AgNO_3$ consommé : I2,00 cm3 N/25.
Chlore trouvé : I7,03 mg, soit I2,45 %.
calculé : I7,46 mg.

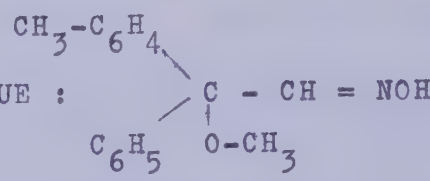
Par benzoylation de ce chlorhydrate nous avons obtenu la N-benzoyl-méthoxy-phényl-para-tolyl-éthylamine sous forme de cristaux incolores fondant à I29,5-I3Iº après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans 

par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{23}H_{23}O_2N$ = 345,2 % N : 4,05

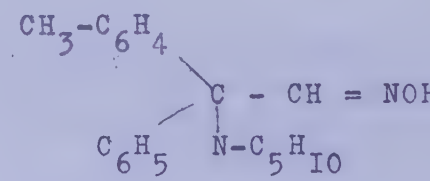
Prise : 0,I653 g H_2SO_4 consommé : 9,47 cm3 N/20
N trouvé : 6,63 mg, soit 4,0I%
calculé : 6,69 mg.

III -ACTION DE L'ALCOOL METHYLIQUE : 

De même que le nitrosochlorure du diphényléthylène, celui du phényl-para-tolyl-éthylène réagit avec les alcools avec les libération de HCl et formation du dérivé alcoxylé correspondant.

Nous avons dissous I,00 g de nitrosochlorure dans 50 cm3 de méthanol à froid. La solution a été neutralisée par I50 cm3 de NaOH N/20 en présence de phénolphtaléine et le produit gommeux précipité après I2 h. de repos a été cristallisé dans la ligroïne. Nous avons ainsi obtenu 0,4 g de méthoxy-phényl-para-tolyl-acétaldoxime fondant à 82-84º et ne donnant pas de dépression de point de fusion en mélange avec le dérivé préparé par action du méthylate de sodium sur le nitrosochlorure. Rendement en produit pur : 30%.

IV - ACTION DE LA PIPERIDINE : PREPARATION DE LA PHENYL-PARA-TOLYL-ETHYLENE-NITROLPIPERIDINE.



Pour préparer ce dérivé nous avons dissous 2 g (I mol) de nitrosochlorure dans 25 cm3 de benzène anhydre et ajouté goutte à goutte une solution de I,55 g (2 x I,2 mol) de pipéridine dans I0 cm3 du même solvant : la réaction provo-

que l'apparition d'une coloration vert clair et la précipitation de chlorhydrate de pipéridine. Par chauffage modéré au bain-marie la coloration passe au jaune. Après filtration du chlorhydrate de la base, nous avons lavé la solution benzénique à l'acide acétique dilué et à l'eau. Après évaporation du benzène sur une couche d'eau, nous avons obtenu la nitrolamine sous forme d'un produit gommeux jaunâtre. A la suite de plusieurs cristallisations dans la ligroïne, la phényl-para-tolyl-éthylène-nitrolpipéridine se présente sous forme de cristaux incolores fondant à I20-I22º.

Dosage acidimétrique par l'Acide Perchlorique en milieu d'Acide Acétique glacial et en présence de Violet de Méthyle 3BI selon la méthode de J.S.Fritz (57) :

$C_{20}H_{24}O\,N_2$ = 308,2.

Prise : 0,0469 g dans 25 cm3 d'acide acétique glacial
Acide consommé : I,5I7 cm3 $HClO_4$ N/IO (virage au bleu-vert).

PM trouvé : 309.

V- DESALCOXYLATION DE LA METHOXY-PHENYL-PARA-TOLYL-ACETALDOXIME PAR HCl GAZ :

0,5 g d'aldoxime dans 25 cm3 d'éther anhydre ont été traités par HCl gazeux et sec jusqu'à saturation. La plus grande partie de HCl a alors été éliminée par passage d'un courant d'air sec puis l'éther distillé sous pression réduite : nous avons obtenu un résidu cristallin un peu brunâtre fondant vers 80º en se décomposant. Repris par du benzène et traité par une solution benzénique de pipéridine, ce produit a fourni, après cristallisation dans la ligroïne, le phényl-para-tolyl-éthylène-nitrolpipéridine fondant à I20-I22º. Ce produit ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec la nitrolamine obtenue à partir du nitrosochlorure synthétisé par action du chlorure de nitrosyle sur le phényl-para-tolyl-éthylène.

VI- REDUCTION DU NITROSOCHLORURE PAR L'ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM :

Pour effectuer cette réaction nous avons fait réagir :

2,5 de nitrosochlorure dissous dans 30 cm3 d'éther anhydre.
0,6 g de $LiAlH_4$ (excès d'environ I00%) en suspension dans 75 cm3 d'éther anhydre

et opéré dans le même appareil et suivant la même technique que deux décrits page 48. L'addition de la solution de nitrosochlorure à celle d'aluminohydrure provoque une forte recalescence et l'apparition d'une coloration brun rouge qui ne disparait que par chauffage prolongé au bain-marie à 40º C (5 h.). L'excès de $LiAlH_4$ a également été décomposé par addition de quelques gouttes d'eau et le complexe organométallique détruit par addition de 75 cm3 d'une solution de sel de Seignette à 20%. Après décantation de la couche éthérée, la couche aqueuse a été conservée pour le dosage de Cl^- tandis que la couche éthérée a été évaporée à sec. Elle a fourni un résidu huileux de couleur jaune orangé que nous avons repris par HCl dilué et tiède en vue de l'extraction des produits salifiables (une partie assez importante de ce résidu n'était pas salifiable).

Dosage de l'anion Cl^- libéré par action de $LiAlH_4$ la solution aqueuse provenant de la décantation de la couche éthérée a été ajustée à 250 cm3. Nous en avons prélevé 25 cm3 pour le dosage potentiométrique de Cl^- :

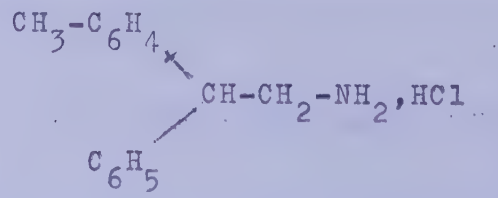
$AgNO_3$ consommé : 22,25 cm3 N/25.
ce qui correspond à 3I,9 mg Cl (calculé : 34,2 mg)

Ce résultat montre que la réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$ se fait certainement en deux stades :

I) élimination de l'atome de chlore (ici pratiquement quantitative),

2) réduction du groupement = NOH (imparfaite vu qu'il reste des substances non salifiables dans le produit de réduction).

Chlorhydrate de l'amine : par évaporation de la moitié de la solution chlorhydrique de l'amine, nous avons pu obtenir environ I00 mg de chlorhydrate de phényl-para-tolyl-éthylamine sous forme de plaquettes incolores fondant à 2I6-2I8º.

Dosage de Cl dans  par semi-micro-potentiométrie.

$C_{15}H_{18}N\,Cl$ = 247,6 % Cl : 14,32.

Prise : 0,1157 g $AgNO_3$ consommé : 11,65 cm3 N/25
Cl trouvé : 16,59 mg, soit 14,34%.
calculé : 16,56 mg.

Dérivé benzoylé de l'amine : la benzoylation de l'autre moitié de la solution chlorhydrique nous a fourni environ 100 mg de N-benzoyl-phényl-para-tolyl-éthylamine sous forme de cristaux incolores fondant à 102-104º après plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Dosage de N dans $CH_3-C_6H_4$, $CH-CH_2-NH-CO-C_6H_5$, C_6H_5

par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{22}H_{21}O\,N$ = 315,2 % N : 4,44.

Prise : 0,1029 g H_2SO_4 consommé : 3,15 cm3 N/10.
N trouvé : 4,43 mg, soit 4,31%,
calculé : 4,56 mg.

Hydrogénation catalytique du produit non salifiable : vu le résultat du dosage de l'anion Cl^- passé en solution, nous avons admis que ce produit (environ 1 g) devait être sensiblement constitué par de la phényl-para-tolyl-acétaldoxime (C_6H_5) $(CH_3-C_6H_4)$ CH-CH=NOH; son hydrogénation aurait donc nécessité 22.400 x 2)/214 = 210 cm3 H_2. En présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique il s'est fixé 150 cm3 d'hydrogène en l'espace de 2 heures.

La benzoylation du produit d'hydrogénation a également fourni un dérivé benzoylé fondant à 102-104º.

Nous avons refait un autre essai de réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$ en partant de :

3 g de nitrosochlorure dissous dans 20 cm3 d'éther anhydre,
1,5 g de $LiAlH_4$ (excès d'environ 300%) en suspension dans 100 cm3 d'éther.

Le mélange réactionnel a été chauffé pendant 5 heures au bain-marie à 40º. Comme précédemment, l'excès de $LiAlH_4$ a été détruit par addition de quelques gouttes d'eau et le complexe organométallique décomposé par addition de I00 cm3 d'une solution de sel de Seignette à 20%. Après avoir ajusté la couche aqueuse à 500 cm3, nous en avons prélevé 25 cm3 pour le dosage de l'ion Cl^- passé en solution : le titrage, effectué par I3,95 cm3 d'une solution de $AgNO_3$ N/IO, ce qui correspond à une masse de chlore totale de 0,392 g (calculé : 0,409 g) montre que l'élimination de l'halogène a été pratiquement quantitative. La couche éthérée a été évaporée à sec et le résidu huileux jaunâtre repris par de l'éther anhydre. En faisant passer HCl gaz dans cette solution nous avons obtenu 2 g de chlorhydrate de phényl-para-tolyl-éthylamine fondant à 2I5-2I7º.

La benzoylation d'une partie de ce chlorhydrate nous a fourni à nouveau de la N-benzoyl-phényl-para-tolyl-éthylamine de PF : I02-I04º.

III - ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR LE PHENYL-PARA-ANISYL-ETHYLENE.

$CH_3-O-C_6H_4$

I-PREPARATION DU NITROSOCHLORURE C-CH=NOH

C_6H_5 Cl

a) Pour préparer le phényl-para-anisyl -éthylène il suffit de distiller sous pression réduite le carbinol obtenu par condensation de la para-méthoxy-acétophénone, préparée selon les indications de Noller et Adams (55) par acétylation de l'anisol au moyen de l'anhydride acétique en présence de $AlCl_3$, avec le bromure de phénylmagnésium en milieu d'éther anhydre suivant la méthode de Hurd et Webb (56). Après cristallisation dans l'alcool le carbure se présente sous forme de paillettes incolores fondant à 75-77º. Rendement : 75%.

b) On refroidit à -55º C au moyen d'acétone et de neige carbonique une solution de I,75 g (I mol.) de phényl-para-anisyl-éthylène dans 7 cm3 de chloroforme. A cette température la fixation de 0,60 g (I,I mol.) de chlorure de nitrosyle est quasi instantanée et quantitative avec formation d'une bouillie épaisse légèrement colorée en vert. Le nitrosochlorure, partiellement soluble dans $CHCl_3$, est insolubilisé par addition de 20 cm3 de ligroïne : il précipite alors I,70 g de cristaux très fins et légèrement jaunâtres que l'on essore et lave successivement au chloroforme froid et à la ligroïne. Le produit ne présente pas de point de fusion net mais se décompose à partir de 75º. Rendement : 75%.

c) Dosage de Cl dans le nitrosochlorure :

$C_{I5}H_{I4}O_2N$ Cl = 275,6 % Cl : I2,87.

0,I249 g de nitrosochlorure ont été dissous dans une solution de méthylate de sodium préparée à partir de 0,I g de sodium et de 25 cm3 d'alcool méthylique. Après chauffage de I heure au bain-marie à feu doux, l'ion Cl^- libéré a été titré potentiométriquement en milieu HNO_3 dilué par I0,75 cm3 d'une solution de $AgNO_3$ N/25.

% Cl trouvé : I2,22

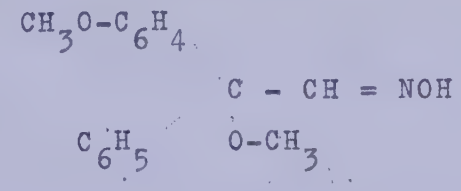
Dosage de Cl par la méthode de Liebig (à la chaux) :

Prise : 0,I46I g
$AgNO_3$ consommé : I2,60 cm3 N/25
% Cl trouvé : I2,I5.

Dosage de HCl libéré par dissolution dans l'alcool méthylique : l'acidité libérée par dissolution de 0,I236 g de nitrosochlorure dans 25 cm3 d'alcool méthylique a été titrée par I5,90 cm3 d'une solution de NaOH N/40.

% Cl trouvé : I2,03.

II-ACTION DU METHYLATE DE SODIUM : PREPARATION DE LA METHOXY-PHENYL-PARA-ANISYL-ACETALDOXIME



Au cours de tous les essais effectués pour préparer ce produit selon la méthode appliquée aux nitrosochlorures du diphényl-éthylène et du phényl-para-tolyl-éthylène, nous n'avons jamais pu obtenir que des gommes fortement colorés et impurifiables au moyen des solvants de cristallisation habituels.

Nous n'avons réussi à séparer le dérivé méthoxylé des nombreuses impuretés qui l'accompagnent qu'en faisant appel à la chromatographie : sur une colonne de Al_2O_3 "Prolabo " de 40 cm de long et de 2 cm de diamètre nous avons fait passer une solution de 4,5 g de produit brut dans 400 cm3 d'un mélange à une partie de benzène pour deux parties de ligroïne légère. Le développement a été effectué par passage de mélanges de plus en plus riches en benzène. La formation de zones alternativement colorées et incolores nous a permis de repérer aisément les différentes fractions que nous avons éluées au méthanol après tronçonnage de la colonne.

La fraction principale est constituée par environ 2,5 g d'un produit très visqueux et ne cristallisant partiellement qu'après un repos de plusieurs mois.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) après réduction préalable par HI :

$C_{16}H_{17}O_3N$ = 271,2 % N : 6,16

Prise : 0,1280 g H_2SO_4 consommé : 9,11 cm3 N/20.

N trouvé : 6,38 mg, soit 4,97%.

calculé : 6,61 mg.

Dosage de $-OCH_3$ par la méthode de Zeisel-Vieboeck :

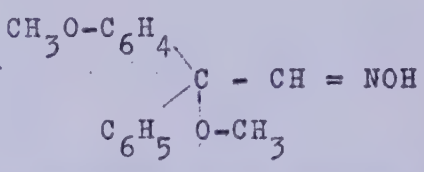
$C_{16}H_{17}O_3N$ = 271,2 % $-OCH_3$: 22,86.

Prise : 0,0234 g NaS_2O_3 consommé : 9,98 cm3 N/10.

$-OCH_3$ trouvé : 5,18 mg, soit 22,16 %.

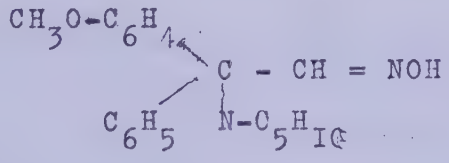
calculé : 5,35 mg.

III -ACTION DE L'ALCOOL METHYLIQUE :



L'action de CH_3OH conduit à un produit brut présentant les mêmes caractères que celui obtenu au moyen de CH_3CNa. Sa purification ne semble également possible que par chromatographie.

IV - ACTION DE LA PIPERIDINE : PREPARATION DE LA PHENYL-PARA-ANISYL-ETHYLENE-NITROLPIPERIDINE



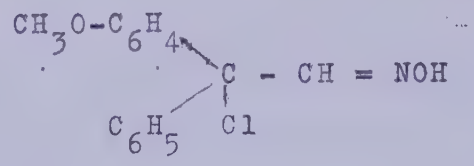
Pour préparer cette nitrolamine nous avons suivi le même mode opératoire que celui que nous avons décrit page 53 pour l'obtention de celle du phényl-para-tolyl-éthylène.

La nitrolamine, cristallisée dans la ligroïne ou dans l'alcool absolu se présente sous forme de poudre cristalline fondant à 175-176º en se décomposant.

Cette nitrolamine est une base trop faible pour pouvoir être titrée par $HClO_4$ en milieu d'acide acétique glacial.

V - DESALCOXYLATION DE LA METHOXY-PHENYL-PARA-ANISYL-ACETAL-DOXIME PAR HCl GAZ.

La solution de 0,5 g d'aldoxime purifiée par chromatographie dans 25 cm3 d'éther anhydre a été refroidie à 0º C et traitée par HCl gaz jusqu'à saturation. Après évaporation de l'éther sous pression réduite, il reste des cristaux incolores entourés d'impuretés violettes et se décomposant à partir de 70º C.

Dosage de Cl dans 

par semi-micro potentiométrie.

$C_{15}H_{14}O_2N\,Cl = 275,6$ % Cl : I2,87.

Prise : 0,I365 g $AgNO_3$ consommé : 9,90 cm3 N/25

chlore trouvé : I4,06 mg, soit I0,30%

calculé : I7,56 mg.

Ce résultat montre que la désalcoxylation, sans être quantitative, s'est néanmoins faite avec un rendement acceptable. De plus, ce nitrosochlorure régénéré traité par une solution benzénique de pipéridine fournit une petite quantité de nitrolpipéridine fondant à I75-I76º dec.

VI - REDUCTION DU NITROSOCHLORURE PAR L'ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM.

Nous avons fait réagir :

2,75 g de nitrosochlorure dissous dans 25 cm3 d'éther anhydre,

I g de $LiAlH_4$ (excès d'environ 300%) dans 75 cm3 du même solvant,

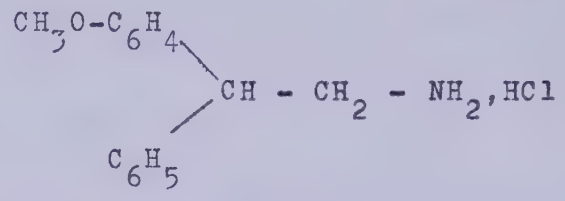
Le mode opératoire suivi est celui que nous avons indiqué page 48.

Dosage de l'anion Cl^- libéré par action de $LiAlH_4$: nous avons ajusté à 250 cm3 la solution aqueuse provenant de la décantation de la couche éthérée et prélevé 25 cm3 pour doser Cl^- :

$AgNO_3$ consommé : 23,45 cm3 N/25

ce qui correspond à 33,3 mg Cl (calculé : 35,4 mg).

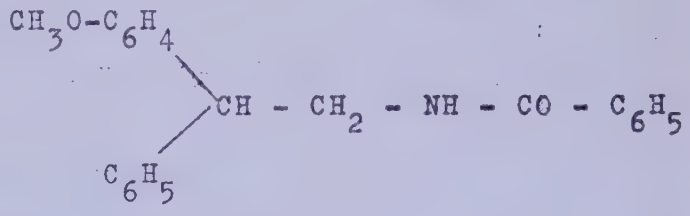
Comme produit de réaction nous avons obtenu une huile jaunâtre que nous avons reprise par l'éther anhydre et traitée par HCl gaz : la précipitation du chlorhydrate provoque l'apparition simultanée d'une forte coloration brun-noir. Après de nombreux lavages à l'éther nous avons isolé I,8 g de chlorhydrate de phényl-para-anisyl-éthylamine légèrement jaunâtre et fondant à I72,5-I74°.

Dosage de Cl dans 

$C_{I5}H_{I8}O\,N\,Cl = 263,6$ % Cl : I3,45.

Prise : 0,I277 g $AgNO_3$ consommé : I2,2 cm3 N/25.
Chlore trouvé : I7,36 mg, soit I3,60%.
calculé : I7,I7 mg.

Dérivé benzoylé de l'amine : la benzoylation d'une partie du chlorhydrate nous a fourni la N-benzoyl-phényl-para-anisyl-éthylamine sous forme de cristaux incolores fondant à I40-I42° après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N dans 

par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{22}H_{2I}O_2N = 33I,2$ % N : 4,23.

Prise : 0,I496 g H_2SO_4 consommé : 9,00 cm3 N/20
N trouvé : 6,30 mg, soit 4,2I%.
calculé : 6,33 mg

Dosage de $-OCH_3$ par la méthode de Zeisel-Vieboeck :

$C_{22}H_{2I}O_2N = 33I,2$ % $-OCH_3$: 9,36.

Prise : 4I,7 mg $Na_2S_2O_3$ consommé : 7,47 cm3 N/I0.
$-OCH_3$ trouvé : 3,88 mg, soit 9,32 %.
calculé : 3,90 mg.

C H A P I T R E D E U X I E M E

HYDROGENATION CATALYTIQUE DE QUELQUES NITROSOCHLORURES STILBENIQUES .

Dans le cas simple du stilbène, le chlorure de nitrosyle se fixe sur la double liaison de carbure suivant le schéma :

$$C_6H_5-CH=CH-C_6H_5 + NOCl \longrightarrow \left[C_6H_5-\underset{\displaystyle NO}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5 \right]_2$$

$$\longrightarrow 2\ C_6H_5-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

Le produit obtenu peut être considéré sous sa forme α - β -chloro-nitrosée ou sous forme de cétoxime α - chlorée et l'hydrogénation de ce dérivé doit conduire à l'α - β - diphényléthylamine. Par suite de la symétrie de la molécule de stilbène, il n'y a pas d'autre nitrosochlorure isomère possible.

Au contraire, l'addition du chlorure de nitrosyle à un stilbène substitué dans le noyau ou sur l'un des atomes de carbone participant à la double liaison éthylénique est susceptible de conduire, du moins sur le papier, à un nitrosochlorure représenté par l'une ou l'autre des deux formules ci-dessous :

$$X-C_6H_4-CH=CH-C_6H_5 + NOCl \longrightarrow X-C_6H_4-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-C_6H_5$$

ou $$X-C_6H_4-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}-\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}-C_6H_5$$

ou même à un mélange des deux.

Par hydrogénation nous obtiendrons une amine dont l'identification permettra de trancher en faveur de l'une ou de l'autre des deux formes de nitrosochlorures possibles.

C'est ce problème que nous avons cherché à résoudre en étudiant les nitrosochlorures des carbures suivants :

stilbène,
para-méthyl-stilbène,
para-méthoxy-stilbène.

Nous avons examiné également le cas de l'α - méthyl-stilbène.

Bien que l'étude des propriétés des nitrosochlorures ait fait l'objet de nombreuses publications, il n'est que peu d'auteurs qui se soient attachés à élucider la structure de ces produits au moyen de la réduction ou de l'hydrogénation catalytique (I,IO,II,I2,58). Cependant il convient de citer les essais effectués par Bunge (I) et Schmidt (I2), en particulier, sur le nitrosochlorure du triméthyléthylène : utilisant des réducteurs minéraux tels que zinc + acide acétique, amalgame de sodium + alcool, amalgame de sodium + alcool + acide chlorhydrique, acide iodhydrique seul ou en présence de phosphore rouge ou enfin l'hydrogène sulfuré, ces auteurs n'ont pu isoler d'autre produit basique que l'ammoniac.

Faisant appel à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique, à pression et à température ordinaires, MM. Perrot et Holbein ont cependant réussi à transformer en amines correspondantes les nitrosochlorures du styrolène, du para-méthyl-styrolène et du para-méthoxy-styrolène (I3).

D'une manière générale, la réduction ou l'hydrogénation des nitrosochlorures présente quelques aspects particuliers dont les deux plus importants sont les suivants :

I) La présence de deux groupements fonctionnels au sein de la molécule : le groupement oxime = NOH et l'atome de chlore. Si la réduction du groupement oxime en groupement amine $-NH_2$ ne présente en soi-même guère de difficultés, il en est tout autrement de l'atome de chlore qui entrave fortement l'hydrogénation à partir du moment où il est présent dans le milieu sous forme d'acide chlorhydrique. C'est ainsi que Pattison et Degering (59) étudiant l'empoisonnement du nickel de Raney par les composés halogénés ont noté une diminution considérable de l'activité du catalyseur pour un rapport moléculaire Ni/HCl = 36/I. Ces auteurs en déduisent l'existence de deux types de surfaces actives, l'une assurant 85% de l'acitivité.

2) L'instabilité thermique des nitrosochlorures ne permet pas de dépasser une température de réaction de l'ordre de 40 à 50º.

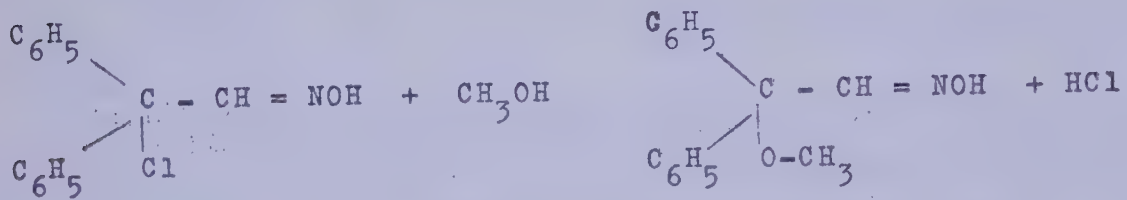
Prenons deux exemples :

I) L'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du styrolène en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique à pression et à température ordinaires. Cette hydrogénation s'effectue en principe suivant le schéma:

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH{=}NOH \;+\; 3\,H_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2,HCl \;+\; H_2O$$

et doit donc conduire au chlorhydrate de l'amine cherchée. En fait une partie de l'acide chlorhydrique formé échappe à cette réaction et attaque le catalyseur avec formation de chlorure de nickel. Ceci aura deux effets : ralentissement considérable de la vitesse d'hydrogénation par désactivation du catalyseur et présence gênante de chlorure de nickel dans les produits d'hydrogénation.

2ème exemple : l'hydrogénation catalytique du nitrosochlorure du diphényléthylène dans les mêmes conditions. Nous avons montré au Chapitre Premier qu'en plus des remarques précédentes, il convient de noter l'action du nitrosochlorure sur l'alcool méthylique avec formation du dérivé méthoxylé :



Enfin, l'hydrogénation catalytique des nitrosochlorures stilbéniques a été tentée pour la première fois par MM. Perrot et Holbein : opérant à pression et à température ordinaires, ils n'ont pu obtenir les amines correspondantes. Cet échec est peut-être dû à la grande insolubilité de ces nitrosochlorures dans l'alcool méthylique utilisé comme solvant d'hydrogénation. Un résultat positif n'a pu être obtenu qu'en transformant, au moyen du méthylate de sodium, les nitrosochlorures en dérivés méthoxylés, ces derniers étant plus solubles et par suite plus facilement hydrogénables en amines (I4) :

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5 + CH_3ONa \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5 + NaCl$$

$$C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle NOH}{\underset{\|}{C}}\text{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5 + 2\,H_2 \longrightarrow C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}\underset{\displaystyle OCH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}C_6H_5 + H_2O$$

Nous avons repris l'étude de l'hydrogénation directe de ces nitrosochlorures stilbéniques et montré que l'opération est parfaitement réalisable à condition de travailler sous une pression et à une température convenables.

En règle générale, nous avons travaillé sous une pression de 50 Kgs/cm2 à une température variant entre 40 et 50º et pendant une durée moyenne de 2 heures 30.

Après hydrogénation nous avons filtré le catalyseur, ajusté le filtrat à un volume connu et procédé au dosage des ions Cl^- et Ni^{++} passés en solution, ceci afin de pouvoir déterminer le rendement d'hydrogénation et les quantités respectives d'acide chlorhydrique ayant servi à salifier l'amine et à attaquer le catalyseur. Nous avons alors évaporé le reste de la solution à sec après légère acidification par l'acide chlorhydrique et séparé le chlorhydrate d'amine par extraction à l'eau ou par extraction à l'éther anhydre des produits non salifiés.

Dans le cas de l'hydrogénation des nitrosochlorures du stilbène et du para-méthoxy-stilbène, nous avons isolé avec certitude les amines (caractérisées sous forme de dérivés benzoylés) et les dibenzyle et para-méthoxy-dibenzyle.

Au contraite, lors de l'hydrogénation des nitrosochlorures de l'α-méthyl-stilbène et du para-méthyl-stilbène, nous avons bien isolé et caractérisé les amines mais nous n'avons pu identifier les fractions non basiques obtenues.

Les dérivés benzoylés d'amines ont été identifiés par dosage de l'azote selon la méthode de Kjeldahl et par l'épreuve du point de fusion de mélange avec les mêmes produits obtenus par d'autres voies. Le dibenzyle et la para-méthoxy-dibenzyle n'ont été identifiés que par l'épreuve du point de fusion de mélange.

En résumé, nous avons trouvé que par hydrogénation catalytique d'un nitrosochlorure stilbénique on obtient :

I) Une amine du type α - β diaryl-éthylamine. L'identification de cette amine montre que lors de l'addition du chlorure de nitrosyle à un stilbène dissymétrique, le chlore se fixe sur l'atome de carbone voisin du noyau benzénique porteur des groupes $-CH_3$ ou OCH_3.

2) Du dibenzyle ou un dibenzyle substitué. Deux hypothèses permettent d'expliquer la formation de ces composés . La première faisant appel à l'hydrogénolyse du groupement $-NH_2$. nous semble à exclure du fait que cette hydrogénolyse n'a lieu d'une façon appréciable qu'à une température et sous une pression bien plus élevées, ainsi que l'on montré Métayer et ses collaborateurs (60). La deuxième hypothèse est celle de la dénitrosochloruration des nitrosochlorures stilbéniques par chauffage de ces produits en milieu alcoolique. C'est ainsi qu'en essayant simplement de cristalliser le nitrosochlorure du para-méthoxy-stilbène dans l'alcool absolu, celui-ci se trouve transformé en para-méthoxy-stilbène et la solution présente les réactions caractéristiques de l'ion NO_2^- . L'hydrogénation du carbure régénéré conduira facilement au para-méthoxy-dibenzyle. Le phénomène de dénitrosochloruration explique en même temps la formation de chlorure de nickel car nous avons montré que les chlorhydrates des amines obtenues ne présentent pas en milieu alcoolique un caractère suffisamment acide pour provoquer à eux seuls une attaque notable du catalyseur.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I- HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE DU STILBENE.

Nous avons préparé le stilbène par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec le benzaldéhyde en milieu d'éther anhydre. Le carbinol obtenu a été déshydraté par ébullition avec de l'acide sulfurique dilué et le carbure brut cristallisé dans l'alcool. Le produit pur se présente sous forme de paillettes nacrées fondant à I23º,5 - I24º,5 (6I).

a) Préparation du nitrosochlorure :

On distille 2,80 g (I,2 mol.) de chlorure de nitrosyle dans une suspension fine de 6,40 g (I mol.) de stilbène dans 20 cm3 de tétrachlorure de carbone refroidie vers - I5º au moyen d'un mélange glace-sel. On laisse revenir progressivement le mélange à 0º et l'abandonne pendant une nuit à la glacière : il y a alors décoloration de la solution et formation d'un abondant précipité cristallin. On essore ce dernier et le lave avec un peu d'alcool absolu. Après séchage sous vide il reste 5,9 g de cristaux incolores fondant à I35-I36º en se décomposant. Rendement : 68%.

Dosage de Cl dans le nitrosochlorure :

$C_{I4}H_{I2}O\ N\ Cl = 245,5$ % Cl : I4,44.

Le chlore de 0,2433 g de nitrosochlorure a été détaché par action d'une solution de 2 g de KOH dans 25 cm3 d'alcool à 95º pendant 2 heures à reflux au bain-marie. Après acidification par HNO_3 dilué, l'anion Cl^- a été titré par la méthode de Volhard.

$AgNO_3$ consommé : I0,02 cm3 N/I0.
Chlore trouvé : 35,52 mg, soit I4,60%.
calculé : 34,03 mg.

0,2307 g de nitrosochlorure ont été traités pendant I heure au bain-marie par une solution de méthylate de sodium préparée à partir de 0,2g de sodium et de 25 cm3 d'alcool méthylique. Après acidification par HNO_3 dilué, l'anion Cl^- a été dosé par la méthode de Volhard.

$AgNO_3$ consommé : 9,3I cm3 N/I0.
Chlore trouvé : 33 mg, soit I4,30%.
calculé: 33,3I mg.

b) Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure.

Nous avons effectué un premier essai d'hydrogénation sur :

3 g de nitrosochlorure en suspension dans 50 cm3 d'alcool méthylique,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

et dans les conditions suivantes :

p : 50 kg/cm2 t : 50º durée : 3 heures.

Dans le catalyseur filtré on distingue encore de nombreux grains blancs de nitrosochlorure inaltéré. Le filtrat présente une couleur verdâtre dûe à la présence de cations Ni^{++} que l'on peut facilement mettre en évidence à l'aide de la réaction à la diméthylglyoxime. Il est à peu près neutre et ne présente aucune odeur caractéristique. Par évaporation à sec de la solution, après légère acidification par HCl dilué, nous avons obtenu 2 g de chlorhydrate d'amine brut. Ce chiffre correspond à un rendement d'hydrogénation de l'ordre de 65%.

Dérivé Benzoylé de l'Amine : par benzoylation du chlorhydrate précédent nous avons obtenu 2,4 g de dérivé benzoylé brut fondant à I30 - I50º. Une cristallisation fractionnée dans l'alcool nous a permis de séparer en quantités à peu près égales :

I) de la N-benzoyl-diphényl-I-2-éthylamine formée de petits cristaux incolores fondant à I77-I79º (62).

2) du dibenzyle, fusible à 52-54º et ne présentant pas de dépression de point de fusion en mélange avec un échantillon pur du même produit.

Dans un nouvel essai d'hydrogénation nous avons augmenté la durée de réaction pour essayer d'en accroître le rendement : en effet, cette augmentation de la durée devait permettre le passage en solution d'une plus grande quantité de nitrosochlorure.

Nous avons opéré sur :

2,2 g de nitrosochlorure en suspension dans 50 cm3 d'alcool méthylique,
en présence de Ni de 6 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

p : 50 kg/cm2 t : 50º durée : 7 heures.

Après filtration du catalyseur la solution présente les mêmes caractéristiques que dans l'essai précédent. Nous l'avons ajustée à 150 cm3 et prélevé des prises de 25 cm3 pour le dosage des ions Cl^- et Ni^{++} passés en solution. Le reste a été évaporé à sec après légère acidification par HCl dilué.

Dosage de l'anion Cl^- passé en solution par la méthode de Volhard.

$AgNO_3$ consommé : 10,10 cm3 N/10.
Chlore trouvé : 35,8 mg, pour une prise de 25 cm3.
calculé : 53,1 mg.

ce qui correspond à 72,5 % du chlore total.

Dosage de cation Ni^{++} passé en solution (méthode gravimétrique à la diméthylglyoxime après minéralisation par $H_2SO_4 + HNO_3$) :

Nickel trouvé : 18,4 mg, pour une prise de 25 cm3.
calculé : 29,7 mg, pour 35,8 mg Cl.

ce qui indique que 62% de HCl libéré a servi à attaquer le catalyseur.

La benzoylation du chlorhydrate d'amine brut nous a fourni à nouveau un mélange de N-benzoyl-diphényl-1-2-éthylamine et de dibenzyle.

c) Autre Synthèse de la N-benzoyl-diphényl-1-2-éthylamine:

Nous avons préparé la désoxybenzoïne-oxime par oximation de la désoxybenzoïne au moyen de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé par la soude en milieu hydro-alcoolique (63). Après cristallisation dans l'alcool, l'oxime fond à 96-98º (PF: 98º, d'après les auteurs).

L'hydrogénation catalytique de cette oxime en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique fournit la diphényl-1-2-éthylamine dont le dérivé benzoylé fond à 177-179º (62) et ne présente pas de dépression de point de fusion en mélange avec celui obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation du nitrosochlorure du stilbène.

d) Etude de l'Attaque du Nickel de Raney par le Chlorhydrate de Diphényl-I-2-éthylamine :

Préparation du chlorhydrate : nous avons préparé un échantillon de chlorhydrate de diphényl-I-2-éthylamine en neutralisant l'amine libre par HCl dilué et en évaporant la solution à sec au bain-marie.

Le produit pur se présente sous forme de paillettes incolores fondant à 242-244º après cristallisation dans HCl dilué.

Dosage de Cl par semi-micro-potentiométrie :

$C_{I4}H_{I6}N\,Cl = 233,5$ % Cl : I5,I8.

Prise : 0,II66 g $AgNO_3$ consommé : I2,35 cm3 N/25

Chlore trouvé : I7,5I mg, soit I5,02%.

calculé : I7,69 mg.

Action du chlorhydrate sur le nickel de Raney: I,5I8I g du chlorhydrate précédent dissous dans I00 cm3 de méthanol pur ont été mis à réagir avec le catalyseur provenant de l'attaque par la soude de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni. L'opération a été effectuée dans un flacon de 250 cm3 à bouchon rodé agité pendant 2 heures sur la secoueuse à température ordinaire.

Après filtration du catalyseur, le filtrat présente une réaction à peine positive à la diméthylglyoxime : ceci prouve que seules de très faibles traces du catalyseur sont passées en solution et que ce n'est pas le chlorhydrate d'amine qui est responsable de la présence de fortes quantités de chlorure de nickel dans les produits d'hydrogénation du nitrosochlorure.

II- HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE DU PARA-MÆTHYL-STILBENE.

La condensation du toluène avec le trioxyméthylène en présence d'acide chlorhydrique et de chlorure de zinc (64) fournit le chlorure de para-xylyle dont le dérivé magnésien réagit avec le benzaldéhyde pour former un carbinol donnant du para-méthyl-stilbène par distillation en présence d'iode. Le carbure se présente sous forme de paillettes à légère fluorescence bleue fondant à II5-II7º.

a) Préparation du Nitrosochlorure :

On dissout I,85 g (I mol.) de para-méthyl-stilbène dans 5,5 cm3 de chloroforme et distille lentement 0,75 g (I,2 mol.) de chlorure de nitrosyle dans la solution refroidie à - I5º au moyen d'un mélange glace-sel. Peu à peu le mélange brunit et il apparait un dépôt cristallin. Après 8 heures de réaction on ajoute 20 cm3 d'alcool absolu pour insolubiliser le nitrosochlorure. Après essorage et lavage à l'éther, il reste I,3 g de nitrosochlorure sous forme de cristaux incolores fondant à II7-II8º en se décomposant. Rendement : 52,5%.

Dosage de Cl dans le nitrosochlorure :

$C_{I5}H_{I4}O\ N\ Cl = 259,6$ % Cl : I3,65.

0,I283 g de nitrosochlorure ont été mis à réagir pendant I heure au bain-marie avec une solution de méthylate de sodium obtenue en dissolvant 0,2 g de sodium dans 25 cm3 de méthanol. Après acidification par HNO_3 dilué, l'anion Cl^- a été titré potenticmétriquement par $AgNO_3$ N/25.

$AgNO_3$ consommé : I2,00 cm3 N/25.

Chlore trouvé : I7,I7 mg, soit I3,3I%.
calculé : I7,5I mg.

b) Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure :

Nous avons opéré sur :

I,05 g de nitrosochlorure en suspension dans 50 cm3 d'alcool méthylique,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni.

avec p : 50 kg/cm2 t : 45-50º durée : 2 heures 30.

Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution légèrement verdâtre, pratiquement neutre au tournesol et ne présentant aucune odeur particulière. Après ajustement à I50 cm3 nous avons prélevé :

I0 cm3 pour le dosage de l'anion Cl^-,

25 cm3 pour le dosage du cation Ni^{++}.

Le reste de la solution a été évaporé à sec après légère acidification par HCl dilué. Le lavage à l'éther anhydre du chlorhydrate d'amine brut ne nous a pas permis d'isoler du para-méthyl-dibenzyle (PF : 27º).

Dosage de l'anion Cl^- passé en solution par semi-micro-potentiométrie :

$AgNO_3$ consommé : 4,45 cm3 N/25.
Chlore trouvé : 6,3I mg pour une prise de I0 cm3
ou en tout, 94,6 mg.
calculé : I44 mg.

ce qui correspond à 65,5% du chlore total.

Dosage gravimétrique du cation Ni^{++} passé en solution :

Nickel trouvé : 5,94 mg pour une prise de 25 cm3
ou en tout, 35,5 mg.
calculé : 78,5 mg pour 94,6 mg Cl.

45,5% de HCl ont donc contribué dans ce cas à la formation de $NiCl_2$.

Dérivé Benzoylé de l'Amine: par benzoylation du chlorhydrate nous avons obtenu un dérivé benzoylé brut fondant à I52-I54º. La cristallisation dans l'alcool élève le point de fusion à I62,5-I64,5º.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro)

$C_{22}H_{2I}O$ N = 3I5,2 % N : 4,44.

Prise : 0,I203 mg H_2SO_4 consommé : 7,75 cm3 N/20.
N trouvé : 5,42 mg, soit 4,5I%.
calculé : 5,34 mg.

C) Autre Synthèse du Dérivé Benzoylé de l'Amine :

La condensation du phénylnitrométhane, préparé selon Wislicenus et Endres (67), avec la para-toluylaldéhyde en présence de méthylamine suivant la technique de Meisenheimer (68) fournit le para-toluylidène-phényl-nitrométhane sous forme d'aiguilles jaunes fondant à 79º après cristallisation dans l'alcool.

L'hydrogénation catalytique de ce produit en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique conduit à la phényl-I-para-tolyl-2-éthylamine, amine non signalée dans le littérature et dont le dérivé benzoylé fondant à I62,5 - I64,5 ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec celui obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation du nitrosochlorure du para-méthyl-stilbène.

Il en résulte pour le nitrosochlorure la constitution:

$$CH_3-C_6H_4-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-C_6H_5 \quad \text{et non} \quad CH_3-C_6H_4-\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-C_6H_5$$

III- HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE DU PARA-METHOXY-STILBENE.

Nous avons préparé le para-méthoxy-stilbène par déshydratation au moyen d'acide sulfurique à 50% du carbinol obtenu par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec le para-anisaldéhyde en milieu d'éther anhydre, suivant les indications d'Orekhoff et Tiffeneau (69). Le produit se présente sous forme de paillettes brillantes fondant à I36-I38º.

a) Préparation du Nitrosochlorure :

Le nitrosochlorure du para-méthoxy-stilbène a été préparé en milieu de tétrachlorure de carbone suivant les indications de R.Holbein (I3). Il fond à II2º avec décomposition.

Dosage de Cl^- dans le nitrosochlorure :

$C_{I5}H_{I4}O_2N\,Cl = 275,6$ % Cl : I2,87.

0,II53 g de nitrosochlorure ont été traités par 25 cm3 de solution de méthylate de sodium à I% pendant I heure au bain-marie. Après acidification par HNO_3 dilué, l'ion Cl^- a été titré potentiométriquement.

$AgNO_3$ consommé : 9,75 cm3 N/25.

Chlore trouvé : I4,55 mg, soit I2,60%.
Calculé : I4,85 mg.

b) Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure:

Nous avons travaillé sur :

2,30 g de nitrosochlorure en suspension dans 50 cm3 de méthanol,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni,

dans les conditions suivantes :

p : 50 kg/cm2 t : 50-55º Durée : 4 heures

Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution verte, à peu près neutre au tournesol et sans odeur particulière. Nous avons prélevé I/20º de cette solution pour le dosage des ions Cl^- et Ni^{++}.

Dosage de Cl passé en solution par semi-micro-potentiométrie :

$AgNO_3$ consommé : I0,I0 cm3 N/25.

Chlore trouvé : I4,35 mg pour I/20 de la solution ou, en tout 277mg.

calculé : 290 mg.

ce qui correspond à 90% du chlore total.

Dosage gravimétrique de Ni passé en solution :

Nickel trouvé : 6,I7 mg pour I/20 de la solution ou, en tout, I23,4 mg.

calculé : 230 mg pour 277 mg Cl.

53,7% de HCl ont donc formé $NiCl_2$.

Le restant de la solution méthylique a été légèrement acidifié par HCl dilué et évaporé à sec : au cours de l'évaporation il se sépare un solide jaune brun de la solution aqueuse acide qui laisse bientôt déposer des cristaux de chlorhydrate. On filtre :

- le résidu jaune est soluble dans l'éther. Après évaporation du solvant, il apparait successivement sous forme d'huile et de cire. La cristallisation dans l'alcool conduit à des cristaux massifs de para-méthoxy-dibenzyle fondant à 60-6Iº après séchage sur assiette poreuse (0,7 g),

- la solution aqueuse contient du chlorhydrate d'amine et du chlorure de nickel. Nous l'avons également évaporée à sec.

Dérivé Benzoylé de l'Amine : la benzoylation du chlorhydrate selon la méthode de Schotten-Baumann nous a fourni un dérivé benzoylé fondant à I88-I90º après cristallisation dans l'alcool.

Dosage de N par la méthode de Kjeldahl (semi-micro) :

$C_{22}H_{2I}O_2N$ = 33I,2 % N : 4,23.

Prise : 0,I489 g H_2SO_4 consommé : 9,03 cm3 N/20.

N trouvé : 6,3I mg, soit 4,24%.
calculé : 6,30 mg.

c) Autre Synthèse du Dérivé Benzoylé de l'Amine :

Nous avons préparé le para-anisylidène-phénylnitrométhane par condensation du phénylnitrométhane avec le para-anisaldéhyde en présence de méthylamine suivant les indications de Knoevenagel et Walter (70). Ce sont des aiguilles jaune-d'or fusibles à I5I-I53º après cristallisation dans le méthanol. L'hydrogénation catalytique de ce produit en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique conduit à la phényl-I-para-anisyl-2-éthylamine dont le dérivé benzoylé fond à I88-I90º et ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec celui obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation du nitrosochlorure du para-méthoxy-stilbène.

Là encore, il convient donc d'attribuer au nitrosochlorure la constitution :

$CH_3O-C_6H_4-\underset{Cl}{CH}-\underset{NOH}{C}-C_6H_5$ et non $CH_3O-C_6H_4-\underset{NOH}{C}-\underset{Cl}{CH}-C_6H_5$

IV - HYDROGENATION CATALYTIQUE DU NITROSOCHLORURE DE L'ALPHA-METHYL-STILBENE.

L'α - méthyl-stilbène se prépare par déshydratation au moyen d'acide oxalique anhydre du carbinol obtenu par condensation du chlorure de benzylmagnésium avec l'acétophénone en milieu d'éther anhydre. Il se présente sous forme de paillettes brillantes fondant à 82-83º après cristallisation dans l'alcool (64).

a) Préparation du Nitrosochlorure :

On distille 2,4 g (I,2 mol.) de chlorure de nitrosyle dans une suspension de 5,90 g (I mol.) d'α-méthylstilbène dans I2 cm3 d'un mélange à volume égaux de chloroforme et de benzène refroidi vers - I5º au moyen d'un mélange glace-sel. Après I2 heures de repos à la glacière, le mélange réactionnel est coloré en vert et il est apparu un abondant précipité cristallin. On filtre ce dernier, le lave à l'alcool et à l'éther et le sèche sous vide : il reste 6 g de fins cristaux à reflets légèrement verdâtres et fondant à I04-I06º en se décomposant. Rendement : 76% (I3).

Dosage de Cl dans le nitrosochlorure :

$C_{I5}H_{I4}O\,N\,Cl$ = 259,6 % Cl : I3,65.

0,I000 g de nitrosochlorure dissous dans I5 cm3 de benzène anhydre ont été traités pendant I heure au bain-marie par 0,5 g de pipéridine.

L'anion Cl^- libéré a été titré par la méthode de Volhard après acidification par HNO_3 dilué :

$AgNO_3$ consommé : 3,72 cm3 N/I0.
Chlore trouvé : I3,20 mg, soit I3,20%.
calculé : I3,65 mg.

b) Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure.
Cette hydrogénation a porté sur :

6 g de nitrosochlorure en suspension dans I00 cm3 d'alcool méthylique,
en présence de Ni de 5 g d'alliage de Raney à 50% Ni,

avec : p : 55 kg/cm2 t: 45-50º durée : 2 heures 30.

Après filtration du catalyseur nous avons obtenu une solution colorée en vert par la présence de $NiCl_2$, sensiblement neutre au tournesol et ne présentant aucune odeur particulière. Nous l'avons ajustée à 250 cm3 et effectué les prises suivantes :

I0 cm3 pour le dosage de l'anion Cl^-,
20 cm3 pour celui du cation Ni^{++}.

Le reste, après légère acidification par HCl dilué, a été évaporé à sec au bain-marie, puis sous pression réduite.

Dans une autre opération portant sur I0 g de nitrosochlorure, nous avons pu, par la succession des opérations indiquées, isoler 2,5 g d'une huile brûnatre non salifiable passant à I35-I40º sous I mm en fournissant un liquide incolore dont une partie semble avoir une tendance à se solidifier.

Dosage de l'anion Cl^- passé en solution par semi-micro-potentiométrie :

$AgNO_3$ consommé : I6,55 cm3 N/25.
Chlore trouvé : 23,5 mg pour une prise de I0 cm3
ou en tout, 0,590 g.
calculé : 0,820g

ce qui correspond à 72% du chlore total.

Dosage gravimétrique du cation Ni^{++} passé en solution :

Nickel trouvé : 44 mg pour une prise de 20 cm3
ou en tout, 0,I40 g Ni.
calculé : 0,489 g Ni pour 0,590 g Cl,

ce qui indique qu'environ 30% de HCl libéré a attaqué le catalyseur avec formation de $NiCl_2$.

Dérivé Benzoylé de l'Amine : le dérivé benzoylé brut obtenu à partir du chlorhydrate selon la méthode de Schotten-Baumann est souillé par $Ni(OH)_2$. On l'en sépare par cristallisation dans l'alcool absolu. Il se présente alors sous forme de cristaux incolores fondant vers I50º.

Dosage de N dans le dérivé benzoylé brut par la méthode de Kjeldahl (semi-micro):

$C_{22}H_{2I}O\ N = 3I5,2$ % N : 4,44.

Prise : 0,I467 g H_2SO_4 consommé : 9,I8 cm3 N/20
N trouvé : 6,42 mg, soit 4,38%.
calculé : 6,5I mg.

Une cristallisation fractionnée de ce dérivé benzoylé dans l'alcool nous a permis de séparer l'un des deux diastéréoisomères fondant à I98-I99º tandis que l'autre n'a pu être isolé à l'état pur.

Dosage de N dans le diastéréoisomère de PF : I98º:

$C_{22}H_{21}IO\ N = 3I5,2$ % N : 4,44.

Prise : 0,I466 g H_2SO_4 consommé : 9,45 cm3 N/20

N trouvé : 6,6I mg, soit 4,5I%.
calculé : 6,5I mg.

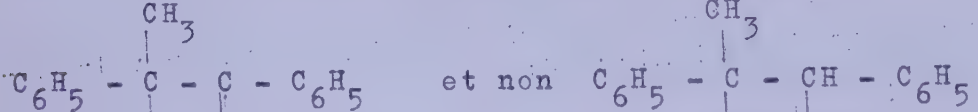
c) Autre Synthèse du Dérivé Benzoylé de l'Amine :

Par méthylation de la désoxybenzoïne au moyen d'iodure de méthyle en milieu d'éthylate de sodium, suivant les indications de Meyer et Oelkers (65), nous avons préparé la ms-méthyl-désoxybenzoïne fusible à 5I-53º.

L'oximation de ce produit par le chlorhydrate d'hydroxylamine en milieu hydro-alcoolique tamponné par l'acétate de potassium conduit à la ms-méthyl-désoxybenzoïne-oxime fondant à II8-I20º après cristallisation dans l'alcool.

Enfin, l'hydrogénation catalytique de cette oxime en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique permet d'obtenir une amine dont le dérivé benzoylé fond à I98-I99º et ne donne pas de dépression de point de fusion en mélange avec celui obtenu par benzoylation du produit d'hydrogénation du nitrosochlorure de l'α-méthyl-stilbène. Ce dérivé benzoylé n'est d'ailleurs pas décrit dans la littérature.

De l'identité des deux amines il résulte qu'il faut attribuer au nitrosochlorure la formule :



et non

ce qui cadre bien avec la formation de chlorhydrate d'hydroxylamine lors de l'hydrolyse de ce nitrosochlorure par l'acide chlorhydrique.

R E S U M E

Le présent travail a été consacré à l'étude de l'action du chlorure de nitrosyle sur le diphényl-I-I-éthylène et deux de ses homologues, ainsi qu'à l'étude de l'hydrogénation catalytique de quelques nitrosochlorures appartenant à la série stilbénique.

I - Dans un premier chapître nous avons mis en relief le comportement particulier des nitrosochlorures des diaryl-I-I-éthylènes et nous avons montré le caractère réversible de l'action des alcools sur ces nitrosochlorures et la possibilité d'appliquer cette réaction à l'hydrogénation de ces mêmes nitrosochlorures en milieu de différents alcools aliphatiques.

Etudiant plus en détail les produits primaires de ces réactions d'alcoxylation, nous avons préparé un certain nombre d'alcoxy-diaryl-acétaldoximes.

Soumises à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel de Raney et en milieu d'alcool méthylique, les alcoxy-diaryl-acétaldoximes fournissent les alcoxy-diaryl-éthylamines. Nous avons également étudié les chlorhydrates et les N-benzoyl-amides de ces amines.

La désalcoxylation des alcoxy-diaryl-acétaldoximes par HCl gaz en milieu d'éther anhydre, avec retour au nitrosochlorure de départ, nous a fait entrevoir une nouvelle possibilité de synthèse des nitrosochlorures de cette série, sans intervention du chlorure de nitrosyle.

Enfin, nous avons essayé d'hydrogéner directement les nitrosochlorures en diaryl-I-I-éthylamines au moyen de différentes techniques, mais seule la méthode à l'aluminohydrure de lithium nous a permisd'aboutir au résultat cherché.

II - Dans le deuxième chapître, consacré à l'étude de l'hydrogénation d'un certain nombre de nitrosochlorures stilbéniques, nous avons pu montrer que :

I) Lors de l'addition du chlorure de nitrosyle à un stilbène dissymétrique, seul l'isomère où le chlore est fixé sur l'atome de carbone voisin du noyau porteur des groupes $-CH_3$ ou $-OCH_3$ est obtenu.

2) En plus de l'amine cherchée, il peut se former du dibenzyle ou un dibenzyle substitué. Nous attribuons l'apparition de ces produits à une réaction de dénitrosochloruration des nitrosochlorures par chauffage de ces dérivés en milieu alcoolique, réaction suivie de l'hydrogénation du carbure régénéré.

B I B L I O G R A P H I E

I- N.Bunge - B.4 (I87I) 289.

2- H.Rheinboldt & O.Schmitz-Dumont - A.444 (I925) II3.

3- "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie" -6 (I927) 433 et suiv.

4- R.Perrot - Thèse - Paris I939.

5- R. Perrot- C.R. 202 (I936) 494.

6- W.A. Tilden & J.J.Sudborough - Soc. 63 (I893) 479-84.

7- W.A.Tilden & M.O.Forster - Soc. 65 (I894) 325.

8- Ch.Girard & J.A.Pabst - Bull. 30 (I878) 532.

9- O.Wallach - A. 245 (I888) 253.

I0- P. Tönnies - B. I2 (I879) I69-70.

II- J.Schmidt - B. 35 (I902) 3727-40.

I2 -J.Schmidt - B. 36 (I903) I765-68.

I3- R.Perrot & Holbein - Bull. I949 578.

I4- R.Perrot & R.Holbein-Bull. I949 690.

I5- W.A. Tilden - Soc.28 (I875) 5I4.

I6- W.A. Tilden & W.A. Shenstone - Soc. 3I (I877) 554.

I7- J.Thiele - B. 27 (I894) 454-7.

I8- W.Ipatiev - C.B. 70 (I899) I76-7

I9- M.Tuot - C.R. 204 (I937) 697-9.

20- L.J.Beckham - USP 2.4I7.675 (I8.3.I947) -C.A. I947 3.478.

2I- W.Lpatiew & W.Solonina - J.Soc. Phys. Chim. Russe 33(I900) 496.

22- W.Hückel & P.Ackermann - J.prakt. Chem. I36 (I933) I5-29.

23- D.J.Butterbaugh & N.M.Bortnick - USP 2.494.859 (I7.I.I950)- C.A. I950 4024.

24- E.J.Prill - USP 2.528.708 (7.II.I950) - C.A. I95I 2.967

25- A.J.Martin -USP 2.284.633 (2.I0.I949) - C.A. I950 I527.

26- D.J.Butterbaugh - USP 2.496.I98 (3I.I.I950) - C.A. I950 5832.

27- L.J.Beckham - USP 2.265.993 (I6.I2.I942) - C.A. I942 2.357.
USP 2.354.359 (25.6,I944) - C.A. I944 6.437.
H.A.Beckhins- USP 2.370.5I8 (27.2.I945) - C.A. I945 4.082.
L.J.Beckham & J.A. Crowder - USP 2.37I.4I8 (I3.3.I945)-
C.A. I945 4.885.
W.A.Fessler - USP 2.383.I20 -(2I.8.I945) - C.A. I945 5.523.
L.J.Beckham - USP 2.435.570 (I0.2.I948) - C.A. I948 2.983.

28 - A.Baeyer - B. 28 (I895) 648 et I.586-I.603.

29- O.Wallach - Voir 9 et A.252 (I889) 94-I36.
O.Wallach & A.Otto - A.253 (I889) 249-67.
O.Wallach - B. 24 (I89I) I.525-79.
A.268 (I892) I97-228.
A.270 (I892) I7I-203.
B.28 (I895)I308-I5.
A.306 (I899) 278-82.

30- O.Wallach & H.Muller - A.332 (I904) 3I8.

3I- F.Strauss & W.Ekhard - A.444 (I925) I46.

32 -R.Perrot - C.R. 203 (I936) 329-3I.

33 -W.H.Perkin & S.S.Pickles - Soc. 87 (I905) 655.
A.Klages - B.35 (I902) 2.254 et 2.3I5.
B.37 (I904) 929 et I.724.

34- R.Perrot & R.Holbein - Communication au C.N.R.S.

35- C.Bordenca & W.A.Lazier - USP 2.485.I85 (I8.I0.I949) -
C.A. I950 5.39I.

36- R.K.Allison - USP 2.485.I80 (I8.I0.I949) -C.A. I.950 5.39I.

37- O.Wallach & A.Otto - A. 253 (I889) 249.

38- A.Ya.Yakubovich & A.L.Lemke -J.Chim.Gen.U.R.S.S. I9 (I949)
649-59.

39- C.Liebermann - B. 7 (I874) 247.

40- R.F.Nyström & G.W.Brown - J.Am.Chem.Soc. 69 (I947) I.I97.
69 (I947) 2.548.
70 (I948) 3.738.

4I- U.Solms - Chimia V 2 (I95I) 25-39.

42- L.H.Amundsen & L.S.Nelson - J.Am.Chem.Soc. 73 (I95I) 242.

43- J.E.Johnson, R.H.Blizzard & W.H.Carhart - J.Am.Chem.Soc.
70 (I948) 3.464.

44 -L.W.Trevoy & W.G.Brown - J.Am.Chem.Soc.7I (I949) I.675.

45- F.A.Hochstein - J.Am.Chem.Soc.7I (I949) 305.

46- C.W.Whittaker,F.O.Lundström & A.R.Merz - Ind.Eng.Chem.23
(I93I) I.4I0.

47- M.Kaufmann - Zeit.phys.Chem. 55 (I9I0) 537.

48- P.Lipp - A.449 (I926) I6.

49- K.Thomas & F.Bettzieche - Zeit.physiol.Chem. I40 (I924) 244-60. C.B. I925 I 49.

50- L.Claisen & O.Manasse - B.20 (I887) 2.I94.

5I- A.Orekhoff & M.Tiffenéau - Bull. 4I (I937) 84I.

52- V.Voorhees & R.Adams - J.Am.Chem.Soc. 44 (I922) I.397.

53- J.Levy & P.Gallais - Bull. 43 (I928) 862.

54- L.Hellermann,M.L.Cohn & R.E.Hoen - J.Am.Chem.Soc. 50 (I928) I.7I0

55- C.R.Noller & R.Adams - J.Am;Chem.Soc. 46 (I924) I889.

56- C.D.Hurd & C.N.Webb - J.Am.Chem.Soc. 49 (I927) 546.

57- J.S.Fritz - An.Chem.22 (I950) I.028.

58- G.R.Clémo & J.O.Harris - J.Chem.Soc. I.95I 22-5.

59- J.N.Pattison & E.F.Degering -J.Am.Chem.Soc.73 (I95I) 6II.

60- M.Métayer - Ann.Chim. I2 4 (I949) I96-257.

6I- J.Meisenheimer - A. 355 (I907) 274.

62- Th.S.Stevens,J.M.Cowon & J.Mc.Kinnon -J.Chem.Soc. I93I 2568.

63- V.Meyer & L.Oelkers - B.2I (I888) I298.
E.Günther - A. 252 (I889) 68.

64- A.Klages - B. 35 (I902) 2648.

65- V.Meyer & L.Oelkers - B. 2I (I888) I297.

66- G.Blanc - Bull. 4 33 (I923) 3I5.

67- W.Wislicenus & A.Endres - B. 35 (I902) I755.

68- J.Meisenheimer & Mitarb.- A 468 (I929) 254.

69- A.Orekhoff & M.Tiffeneau - Bull. 4 37 (I925) I4I5.

70- E.Knoevenagel & L.Walter - B. 37 (I904) 4509.

7I- F.Vieböck & A.Schwappach - B. 63 (I930) 28I8.
F.Vieböck & C.Brecher - B. 63 (I930) 3207.

A B R E V I A T I O N S

A. : Justus Liebig's Annalen der Chemie.

An. Chem : Analytical Chemistry.

Ann. Chim. : Annales de Chimie.

B. : Berichte der deutschen chemischen Geselschaft.

Bull. : Bulletin de la Société Chimique de France.

C.A. : Chemical Abstracts.

C.B. : Chemisches Centralblatt.

C.R. : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.

Ind.Eng.Chem : Industrial and Engineering Chemistry.

J.Am.Chem.Soc. : Journal of the American Chemical Society.

J.prakt.Chem. : Journal für praktische Chemie.

Soc. (ou J.Chem.Soc.) : Journal of the Chemical Society, London.

Zeit.phys.Chem. : Zeitschrift für physikalische Chemie.

Zeit.physiol.Chem. : Zeitschrift für physiologische Chemie.

T A B L E D E S M A T I E R E S .

INTRODUCTION I

CHAPITRE PREMIER

ACTION DU CHLORURE DE NITROSYLE SUR QUELQUES DIARYLETHYLENES DU TYPE DU DIPHENYL-I-I-ETHYLENE 3

PARTIE EXPERIMENTALE I8

I - Action du Chlorure de Nitrosyle sur le Diphényl-I-I-éthylène I8

préparation du nitrosochlorure I8
action du méthylate de sodium 20
hydr.cat. en milieu d'alcool primaire ou secondaire 23
préparation des alcoxydiphénylacétaldoximes 27
chlorhydrates et dérivés benzoylés d'alcoxydiphénylléthylamines 33
alcoxydiphénylléthylamines libres 39
désalcoxylation des alcoxydiphénylacétaldoximes..... 45
nouvelles synthèses de la méthoxydiphénylacétaldoxime et du nitrosochlorure du diphénylléthylène..... 46
hydr.cat. du nitrosochlorure en milieu de dioxane 47
hydr.cat. du nitrosochlorure en présence de platine Adams..... 48
réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$ ... 48

II - Action du Chlorure de Nitrosyle sur le Phényl-para-tolyl-éthylène 50

préparation du nitrosochlorure 50
action du méthylate de sodium 5I
action du [illegible] méthylique 53
action de la pipéridine 53
déméthoxylation de la méthoxy-phényl-para-tolyl-acétaldoxime 54
réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$.... 54

III - Action du Chlorure de Nitrosyle sur le Phényl-para-anisyl-éthylène 58

préparation du nitrosochlorure 58
action du méthylate de sodium 59
action de l'alcool méthylique 60
action de la pipéridine 60
déméthoxylation de la méthoxy-phényl-para-anisyl-acétaldoxime 6I
réduction du nitrosochlorure par $LiAlH_4$ 6I

CHAPITRE DEUXIEME .

HYDROGENATION CATALYTIQUE DE QUELQUES NITROSOCHLORURES STILBENIQUES 63

PARTIE EXPERIMENTALE 68

I - Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure du Stilbène 68

Préparation du nitrosochlorure 68
hydrogénation catalytique du nitrosochlorure . 69
hydrogénation catalytique de la désoxybenzoïne-oxime 70
attaque du nickel de Raney par le chlorhydrate de diphényl-I-2-éthylamine 7I

II - Hydrogénation Catalytique du Nitrosochlorure du Para-méthyl-stilbène 7I

préparation du nitrosochlorure 72
hydrogénation catalytique du nitrosochlorure 72
Hydr. cat. du para-toluylidène-phénylnitro-méthane 74

III- Hydr. Cat. du Nitrosochlorure du Para-méthoxy-stilbène 74

préparation du nitrosochlorure 74
hydrogénation catalytique du nitrosochlorure. 75
hydr. cat. du para-anisylidène-phénylnitro-méthane 76

IV - Hydr. Cat. du Nitrosochlorure de l'Alpha-méthyl-stilbène 76

préparation du nitrosochlorure 77
hydrogénation catalytique du nitrosochlorure . 77
Hydr. Cat. de la ms-méthyl-désoxybenzoïne-oxime 79

RESUME 80

BIBLIOGRAPHIE 82

ABREVIATIONS 85

D E U X I E M E T H E S E

Propositions données

par

la Faculté

ACYLATION PAR REACTION DE FRIEDEL ET CRAFTS

BIBLIOGRAPHIE RECENTE

Vu et approuvé :

Le Doyen
de la Faculté des Sciences
de Besançon :

M.CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :
Besançon, le I6 mai I957.

Le Recteur
Président du Conseil
de l'Université

G.RICHARD.